2476/II-cr.

Nr. 21.
Wiss. Teil: S. 801—840.
Techn. Teil: S. 857—888.

# Chemisches Zentralblatt.

1919. Bd. III/IV.
19. November.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI GDAŃSKIEJ

Unter Mitwirkung des
Vereins Deutscher Chemiker
herausgegeben von der
Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteure: Prof. Dr. L. Spiegel und Dr. M. Pflücke.
Berlin W. 10, Sigismundstraße 4.

*Ständige Mitarbeiter:* Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. Bister in Berlin. — Dr. I. Bloch in Aken a. Elbe. — Dr. P. Borinski in Berlin. — Dr. G. Bugge in Konstanz (Bodensee). — Dr. H. Busch in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. Byk in Charlottenburg. — Prof. Dr. H. Ditz in Prag. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. E. Förster in Berlin. — Dr. Fonrobert in Wiesbaden. — Dr. A. Franz in Berlin. — Dr. C. Grimme in Hamburg. — Dr. E. Groschuff in Berlin. — Dr. Günther in Charlottenburg. — Dr. M. Guggenheim in Basel. — Dr. Hartogh in Spandau. — Dr. F. Höhn in Berlin. — Dr. H. Jost in Berlin. — Dr. Elise Jung in Stuttgart-Cannstatt. — Dr. M. Kempe in Rehbrücke. — R. Lauffmann in Freiberg i. Sa. — R. E. Liesegang in Frankfurt a. M. — Reg.-Rat Dr. Mai in Berlin. — Dr. Manz in Charlottenburg. — Prof. Dr. J. Meyer in Breslau. — Dipl. Ing. E. Neidhardt in Wiesdorf, Niederrhein. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Prof. Dr. B. Prager in Berlin. — Dr. Rammstedt in Chemnitz, Sachsen. — Dr. A. Reclaire in Miltitz b. Leipzig. — Fr. Richter in Berlin. — Prof. Dr. O. Riesser in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. P. Rona in Berlin. — Dr. Theod. Rosenthal in Merseburg. — Dr. J. Rühle in Bentheim (Hannover). — Dr. F. Scharf in Leipzig. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. H. Schönfeld in Berlin-Wilmersdorf. — Dr. W. Schroth in Dresden-A. — Prof. Dr. Karl Schwalbe in Eberswalde. — Dr. A. Sonn in Königsberg in Pr. — Dr. A. Splittgerber in Mannheim-Neu-Ostheim. — Dr. H. Steinhorst in Merseburg. — Prof. Dr. R. Stelzner in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Dr. K. Süvern in Berlin-Lichterfelde. — Dr. J. Volhard in Leipzig-Möckern. — Dipl.-Ing. Wecke in Bernburg. — Dr. C. Zahn in Kiel. — Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

90. Jahrgang [6. Folge. I. Jahrgang.]
1919.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 4 Bände. Abonnementspreis pro Halbjahr 40 M.

Jeder Band enthält eine systematische Übersicht, für jedes Halbjahr werden Sach- und Namenregister beigegeben, die den Schluß von Bd. II und Bd. IV bilden.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

*Inhaltsverzeichnis dieses Heftes umstehend.*

# Inhalt.

## Wissenschaftlicher Teil.

### A. Allgemeine und physikalische Chemie.


Willstätter, Adolf von Baeyer 801.
Stephan (F. K.), Bild der Gleichgewichtsverschiebung 801.
Vliet (E. B.), Energietheorie der Materie 801.
Redgrove (H. S.), Energietheorie der Materie 801.
Bloch (L.), Formel von Ritz und die Quantentheorie 801.
Jackson (L. C.), Mathematische Unters. über die Stabilität von A. W. Stewarts Atom 802.
Baerwald (H.), Kurve der Atomvolumina 802.
Bancroft (W. D.), Farben der Kolloide. 7. Mitt. Blaue Federn 802.
Thomas (J. S. G.), Piezoelektrizität und ihre technische Anwendung 802.
Ehrenhaft (F.) und Konstantinowsky (D. K.), Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung $10^{-4}$ bis $10^{-5}$ cm 803.
Hyde (E. P.), Forsythe (W. E.) und Cady (F. E.), Verteilung der Energie im sichtbaren Spektrum einer zylindrischen Acetylenflamme 803.
Edwards (F. G.), Mechanische Weltanschauung und das zweite Gesetz der Thermodynamik 803.
Hammick (D. L.), Latente Wärme und Oberflächenenergie 803.


### B. Anorganische Chemie.


Briner (E.) und Naville (P.), Wrkg. der Druckerniedrigung auf die Fixierung des N als Oxyd mittels des elektrischen Bogens 804.
Name (R. G. van) und Huff (W. J.), Hydrolysengeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit der Lsgg. von Unterphosphorsäure 804.
Forcrand (R. de) und Taboury (F.), Beständigkeit der von den Jodiden des Na, Rubidiums und Caesiums gebildeten Sulfone 804.
Rây (P. C.) und Sen (P. K.), Mercurisulfoxychlorid 805.
Name (R. G. van) und Hill (D. U.), Lösungsgeschwindigkeit des Silbers in Chromsäure 805.
Rosenhain (W.) und Archbutt (S. L.), Interkrystallin. Bruch von Metallen unter längerer Beanspruchung 805.


### D. Organische Chemie.


Karvonen (A.), Spektrochem. Verhalten der Halogenäther $RO\cdot(CH_2)_nX$, der Halogenhydrine $HO\cdot(CH_2)_nX$ und der Säurebromide $R\cdot COBr$ 807. — Spektrochemie der halogen- und sauerstoffhaltigen Verbb. 808. — Spektrochem. Verh. der Ätherester $RO\cdot(CH_2)_n\cdot CO_2R$. 4. Mitt. Einfluß der Position, resp. Anhäufung der Substituenten in spektrochem. Hinsicht 811. — Spektrochem. Verhalten der Ester der normalen Säuren der Oxalsäureserie. 3. Mitt. 811.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Katalyt. Bildung von Alkylchloriden aus primären Alkoholen 808.
Braun (J. v.) und Kirchbaum (G.), $\alpha,\gamma,\delta$-Tribrompentan aus $\alpha,\varepsilon$-Dibrompentan 809. — Mechanismus der Grignardschen Rk. 810. — Halogenalkylierte aromat. Amine. 4. Mitt. 814.
Weiser (H. B.) und Wightman (G. E.), Tetrachloräthylen 809.
Levaillant (R.) und Simon (L.-J.), Einw. von Chlorsulfonsäure auf Methylschwefelsäure 809.
Behrend (R.) und Heyer (G.), Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure 811.
Votoček (E.), Oximierung der Rhodeose und der Fucose 812.
Votoček (E.) und Krauz (C.), Oxydation des Mannits mit nitrosen Dämpfen 813.
Fosse (R.), Mechanismus der künstlichen Bldg. von Harnstoff durch Oxydation und Synthese der natürlichen Stoffe bei den Pflanzen 813.
Behrend (R.) und Odenwald (H.), Einw. von alkal. Bromlösung auf Säureamide 813.
Meisenheimer (J.), Eigenartige Umlagerung des Methylallylanilin-N-oxyds 816.
Grignard (V.) und Rivat (G.), Additionelle Verbb. aus Halogenwasserstoffsäuren und Diphenylarsinsäure 817.
Rây (P. C.) und Guha (P. C.), Mercurimercaptidnitrite und ihre Rk. mit den Alkyljodiden. 5. Mitt. Verbb. mit Schwefelketten 818.
Rây (P. C.), Mercurimercaptidnitrite und ihre Rk. mit den Alkyljodiden. 6. Mitt. Verbb. mit Schwefelketten 819.
Heller (G.), Indophenole und Indamine. 2. Mitt. 819.
Jong (A. W. K. de), Trimorphie der Allozimtsäure 821.
Lowry (T. M.) und Abram (H. H.), Rotationsdispersion organ. Verbb. 9. Mitt. Einfache Rotationsdispersion in der Terpenreihe 821.
Wislicenus (W.) und Neber (P.), Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren 822.
Bodforss (S.), Einw. von Hydrazinen auf $\alpha$-Chlorketone und die Konstitution des sog. Tetraphenyltetracarbazons 823.
Scherpenberg (A. L. van), Fehler in der Literatur über Trioxyxanthon 825.


### E. Biochemie.


Pütter (A.), Theorie der Reizvorgänge. 6. Mitt. 825.

# Deutsche Spar-Prämienanleihe

# 1919

1. Die Anleihe beträgt Fünf Milliarden Mark in Fünf Millionen Anleihescheinen zu Eintausend Mark, rückzahlbar innerhalb 80 Jahren nach untenstehendem Tilgungsplane. Sie ist eingeteilt in fünf Reihen (A, B, C, D, E). Jede Reihe enthält 2500 Gruppen (1 bis 2500), jede Gruppe 400 Nummern (1 bis 400).

2. Halbjährlich findet eine Gewinnverlosung nach untenstehendem Gewinnplane statt.

3. Vom 1. Januar 1940 an steht dem Inhaber das Recht zu, unter Einhaltung einer Kündigungsfrist von einem Jahre die Rückzahlung zum Nennwert zuzüglich des Zuschlags von 50 Mark für jedes verflossene Kalenderjahr unter Abzug von 10 v. H. des Gesamtbetrages zu verlangen.

4. Sollte vor dem 1. Januar 1930 eine neue gleichartige Spar-Prämienanleihe zur Ausgabe gelangen, so haben die Inhaber der Stücke dieser Anleihe das Zeichnungsvorrecht.

5. Die Inhaber der Stücke genießen die untenstehenden Steuerbegünstigungen.

## Gewinnplan:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 5 | Gewinne | zu 1000000 M. | = | 5000000 M. |
| 5 | „ | „ 500000 „ | = | 2500000 „ |
| 5 | „ | „ 300000 „ | = | 1500000 „ |
| 5 | „ | „ 200000 „ | = | 1000000 „ |
| 10 | „ | „ 150000 „ | = | 1500000 „ |
| 20 | „ | „ 100000 „ | = | 2000000 „ |
| 50 | „ | „ 50000 „ | = | 2500000 „ |
| 100 | „ | „ 25000 „ | = | 2500000 „ |
| 200 | „ | „ 10000 „ | = | 2000000 „ |
| 300 | „ | „ 5000 „ | = | 1500000 „ |
| 400 | „ | „ 3000 „ | = | 1200000 „ |
| 400 | „ | „ 2000 „ | = | 800000 „ |
| 1000 | „ | „ 1000 „ | = | 1000000 „ |

Im ganzen jedes Halbjahr

**2500 Gewinne** über zusammen **25000000 M.**

Gewinnverlosungen finden am **2. Januar** und **1. Juli** jedes Jahres, erstmals im März 1920, statt. Bei jeder Verlosung werden **2500 Gewinne** im Gesamtbetrage von **Fünfundzwanzig Millionen Mark** gezogen. Die gezogenen Gruppen und Nummern gelten für sämtliche fünf Reihen. Sie werden im „Deutschen Reichsanzeiger" bekanntgemacht. Ein mit einem Gewinn gezogenes Stück nimmt auch ferner an den Gewinnziehungen bis zu seiner Tilgung teil. Ein und dasselbe Stück kann jedoch in jeder Ziehung nur einmal gewinnen. Die Gewinne werden von dem auf die Verlosung folgenden 1. März oder 1. September an, die der ersten Verlosung vom 1. April 1920 an unter Abzug von 10 v. H. ausgezahlt.

## Tilgungsplan:

| In den Jahren | Tilgung | | Bonus | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | jährliche Stückzahl | jährlicher Gesamtbetrag Mark | jährliche Stückzahl | im einzelnen Mark | jährlicher Gesamtbetrag Mark |
| 1920—1929 | 50000 | 50000000 | 25000 | 1000 | 25000000 |
| 1930—1939 | 75000 | 75000000 | 37500 | 1000 | 37500000 |
| 1940—1949 | 100000 | 100000000 | 50000 | 1000 | 50000000 |
| 1950—1959 | 75000 | 75000000 | 37500 | 2000 | 75000000 |
| 1960—1999 | 50000 | 50000000 | 25000 | 4000 | 100000000 |

Die Tilgungsauslosungen finden am 1. Juli jedes Jahres, erstmals am 1. Juli 1920, im Anschluß an die Gewinnverlosung statt. Zur Feststellung der zu tilgenden Stücke (50000, 75000 oder 100000) werden jedesmal 4, 6 oder 8 Nummern gezogen. Die gezogenen Nummern gelten für alle Gruppen und Reihen. Sie werden im „Deutschen Reichanzeiger" bekanntgemacht. Jedes gezogene Stück wird zum Nennwert zurückgezahlt mit einem Zuschlag von 50 Mark für jedes bis zur Fälligkeit verflossene Jahr; die Stücke jeder zweiten gezogenen Nummer erhalten außerdem den im Tilgungsplan angegebenen Bonus. Die Tilgungssummen mit Zuschlag und Bonus werden von dem auf die Auslosung folgenden 29. Dezember an gegen Aushändigung des Stückes ausgezahlt.

**Fortsetzung auf der V. Umschlagseite.**

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Colin (H.) und Chaudun (A.), Wirkungsgesetz der Sucrase: Einfluß der inneren Reibung auf die Hydrolysengeschwindigkeit 826.

Skramlik (E. v.), Desinfektionswirkung von Cyanwasserstoff 826.

Gisja (J.), Gebrauch der Fermente für das Studium der Zellphysiologie: Die ihrer Membran beraubte Hefezelle 826.

Eisler (M. von), Toxinbildung des Vibrio Kadi-Kjö in Nährböden bekannter Zus. 826.

Jacobson (J.), Zimtsäureäthylester als Mittel zur Differentialdiagnose zwischen den Dysenteriebacillen vom Typus Flexner u. Hiss 827.

Gildemeister (E.) und Günther (K.), Aussalzbarkeit der Bakterien durch Magnesiumsulfat 827.

Läwen (A.) u. Reinhardt (A.), Endemische Wunddiphtherie und gleichzeitige Befunde von Diphtheriebacillen auf der Haut und im Rachen 827.

Debré (R.) und Paraf (J.), Gonokokkenophthalmie beim Kaninchen 827.

3. Tierchemie.

Fürth (O.), Diazoreaktion des normalen Menschenharnes und die Abhängigkeit des „Diazowertes" von der Ernährungsart 828.

Herzfeld (E.) u. Klinger (R.), Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. 8. Mitt. Zur Frage der Jodbindung in der Schilddrüse 828.

Bergel (S.), Zur Lymphocytenlipase 829.

4. Tierphysiologie.

Sherman (H. C.), Walker (F.) und Caldwell (M. L.), Wrkg. von Enzymen auf Stärke verschiedenen Ursprungs 829.

Hopffe (A.), Bakteriolog. Unterss. über die Celluloseverdauung 830.

Leichtentritt (B.), Wärmeregulierung neugeborener Säugetiere und Vögel 830.

Duhamel (B.-G.), Speicherung der intravenös eingeführten kolloidalen Metalle und Metalloide in der Leber 831.

Lipschitz (W.), Zur Frage der Permeabilität des Lungenepithels für Ammoniak 831.

Dubois (C.) und Boulet (L.), Wrkg. von Natriumcarbonat auf die Blase 831.

Launoy (L.) u. Fujimori (Y.), Zur Kenntnis einiger Lokalanaesthetica 831.

Boulet (L.), Antagonismus von Chloral und Bariumchlorid 831.

Dreyfus (G. L.), Silbersalvarsan bei luetischen Erkrankungen des Nervensystems 832.

Boruttau (H.), Pharmakolog. Eigenschaften der Brenzcatechinmonoacetsäure. 1. Mitt. 832.

Ehrmann (S.), Klinische Verwendbarkeit des Novasurols zur Syphilisbehandlung 832.

Matzenauer (R.), Novasurol 832.

Porten (P. von der), Hg-Spritzkuren in der ambulanten Behandlung 833.

Neumann (J.), Foudroyante Gasphlegmonen nach subcutanen Kaffeininjektionen 833.

Cahn-Bronner (C. E.), Verhalten des Chinins bei oraler und subcutaner Einverleibung in den menschlichen Körper 833.

Weinberg (F.), Wrkg. der Saponine und Sapogenine auf das isolierte Kaltblüterherz 833.

Doyon (M.), Wrkg. des Peptons beim Hunde nach Ausschaltung der Leber 834.

Lindig (P.), Casein als Heilmittel. Wesen und wirksamer Faktor der Milchtherapie 834.

Greenwood (M.), Hodson (C.) und Tebb (A. E.), Stoffwechsel von Munitionsarbeiterinnen 834.

Pohl (R.), Notwendigkeit der Erdung von Laufschienen elektrischer Krahne und Empfindlichkeit der Pferde gegen elektrische Ströme 835.

Jaeger (F.), Tenosin ein brauchbarer Secaleersatz 835.

Traube (L.), Zu den Theorien der Narkose 835.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Pauli (W.), Zur Theorie der Muskelkontraktion 836.

Mayer (Arthur), Über funktionelle Insuffizienz der Bauchspeicheldrüse 836.

Becher (E.), Anhäufungen in der Muskulatur bei nephrektomierten Hunden u. a. 836.

Gildemeister (M.), Elektr. Widerstand, Kapazität und Polarisation der Haut 836.

Gildemeister (M.) und Jussuf (S.), Angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit der Froschhaut 836.

Gautier (C.), Physiolog. und parasitolog. Unterss über die Larven schädlicher Lepidopteren. Blut einiger Raupen 836.

Rouzaud, Schwankungen des Harnstoff- und Zuckergehalts im Blut unter dem Einfluß der Narkose 837.

Voigt (I.), Verhalten geschützter Silberhydrosole in Elektrolytlösungen und Blutserum 837.

Borchardt (L.), Leistungssteigernde Wrkgg. des Adrenalins und Hypophysins 837.

Meyer (S.), Einfluß antitox. und normalen Pferdeserums auf die Infektion des Meerschweinchens mit lebenden Diphtheriebacillen 838.

Paillot (A.), Karyokinetose, eine neue Immunitätsreaktion bei den Raupen der Makrolepidopteren 838.

Fenyvessy (B. v.) und Freund (J.), Intravitale Leberautolyse passiv anaphylaktisierter Meerschweinchen 838.

Autenrieth (W.), Ameisensäuregehalt des Harns 839.

Fürth (O.) und Kozitschek (H.), Energiegehalt des menschlichen Harnes bei chron. Unterernährung u. kachektischen Zuständen 840.

Heuyer (G.), Cytologie u. Bakteriologie der Cerebrospinalflüssigkeit bei Fleckfieber 840.

# Deutsche Spar-Prämienanleihe 1919

## Steuerbegünstigungen:

a) Befreiung eines Besitzes bis zu 25 Stück von der Nachlaßsteuer und bezüglich derselben Stücke von der Erbanfallsteuer. Keine Nachlaß- oder Erbanfallsteuer für die auf den Namen Dritter bei der Reichsbank oder anderen vom Reichminister der Finanzen noch zu benennenden Stellen auf fünf Jahre und mehr oder auf Todesfall hinterlegten Stücke (bis 10 Stücke für jede einzelne dritte Person).

b) Der Vermögenszuwachs, der sich aus dem Besitze der Anleihestücke gegenüber dem bei der Erwerbung der Stücke anzunehmenden Vermögenswert ergibt, unterliegt nicht der Besitzsteuer (Vermögenszuwachssteuer).

c) Die dem Besitzer der Stücke auf Grund der vorstehenden Bestimmungen zustehenden Leistungen sowie der aus dem Verkauf der Stücke erzielte Gewinn unterliegen im Gewinnjahre weder der Einkommensteuer noch der Kapitalertragssteuer.

d) Bei jeder Art der Besteuerung werden die Anleihescheine bei einer Stückzahl bis zu 50 Stück höchstens zum Nennwert, vom 20. Jahre ab zum Kündigungswert bewertet.

## Zeichnungsbedingungen:

1. **Annahmestellen.** Zeichnungsstellen sind die Reichsbank und die im offiziellen Zeichnungsprospekt aufgeführten Geldinstitute. **Die Zeichnungen können aber auch durch Vermittlung jeder Bank, jedes Bankiers, jeder Sparkasse und Kreditgenossenschaft erfolgen.** — Zeichnungen werden

**von Montag, den 10., bis Mittwoch, den 26. November 1919 mittags 1 Uhr**

entgegengenommen. Früherer Zeichnungsschluß bleibt vorbehalten.

2. **Zeichnungspreis.** Der Preis für jedes Spar-Prämienstück beträgt 1000 Mark. Hiervon sind 500 Mark in 5% Deutscher Reichsanleihe zum Nennwert berechnet und 500 Mark in bar zu begleichen.
Die mit Januar-Juli-Zinsen ausgestatteten Reichsanleihestücke sind mit Zinsscheinen, fällig am 1. Juli 1920, die mit April-Oktober-Zinsen ausgestatteten Stücke mit Zinsscheinen, fällig am 1. April 1920, einzureichen. Den Einlieferern von 5% Reichsanleihe mit April-Oktober-Zinsscheinen werden auf ihre alten Anleihen Stückzinsen für 90 Tage = 1,25% vergütet.

3. **Sicherheitsbestellung.** Bei der Zeichnung hat jeder Zeichner eine Sicherheit von 10% des gezeichneten Betrages mit 100 Mark für jedes Prämienstück in bar zu hinterlegen.

4. **Zuteilung.** Die Zuteilung findet tunlichst bald nach dem Zeichnungsschluß statt. Die Art der Verteilung bestimmt das Reichsfinanzministerium.

5. **Bezahlung.** Die Zeichner sind verpflichtet, die zugeteilten Beträge bis zum 29. Dezember d. J. zu begleichen. Die Begleichung hat bei derjenigen Stelle zu erfolgen, bei der die Zeichnung angemeldet worden ist.
Sollen 5% Schuldbuchforderungen zur Begleichung verwendet werden, so ist sogleich nach Erhalt der Zuteilung ein Antrag auf Ausreichung von Schuldverschreibungen an die Reichsschuldenverwaltung, Berlin SW 68, Oranienstraße 92—94, zu richten. Der Antrag muß einen auf die Begleichung der Spar-Prämienstücke hinweisenden Vermerk enthalten und spätestens am 20. Dezember d. J. bei der Reichsschuldenverwaltung eingehen. Vordrucke zu solchen Anträgen mit Formvorschriften sind bei allen Zeichnungs- und Vermittlungsstellen zu haben. Daraufhin werden Schuldverschreibungen, die nur zur Begleichung von Spar-Prämienstücken geeignet sind, ohne Zinsbogen ausgereicht. Die Ausreichung erfolgt gebührenfrei und portofrei als Reichsdienstsache. Diese Schuldverschreibungen sind spätestens bis zum 20. März 1920 den in Absatz 1 genannten Zeichnungs- oder Vermittlungsstellen einzureichen.

6. **Ausgabe der Stücke.** Die Ausgabe der Prämienstücke erfolgt im Februar 1920; Schuldbuchgläubiger erhalten erforderlichenfalls bis zur ersten Gewinnverlosung im März n. J. durch ihre Vermittlungsstellen Nummernaufgabe. Zwischenscheine sind nicht vorgesehen.

7. **Umtausch der Kriegsanleihen.** Die Reichsbank wird, soweit möglich, unentgeltlich Stücke von höherem Nennwert als 500 Mark in kleine Stücke tauschen.

Berlin, im November 1919.

**Reichsfinanzministerium**
Anleihe-Abteilung.

## Namenregister.


Abram, H. H. 821.
Archbutt, S. L. 805.
Autenrieth, W. 839.
Baerwald, H. 802.
Bancroft, W. D. 802.
Becher, E. 836.
Behrend, R. 811. 813.
Bergel, S. 829.
Bloch, L. 801.
Bodforss, S. 823.
Borchardt, L. 837.
Boruttau, H. 832.
Boulet, L. 831.
Braun, J. v. 809. 810. 814.
Briner, E. 804.
Cady, F. E. 803.
Cahn-Bronner, C. E. 833.
Caldwell, M. L. 829.
Chaudun, A. 826.
Colin, H. 826.
Debré, R. 827.
Doyon, M. 834.
Dreyfus, G. L. 832.
Dubois, C. 831.
Duhamel, B.-G. 831.
Edwards, F. G. 803.
Ehrenhaft, F. 803.
Ehrmann, S. 832.
Eisler, M. v. 826.
Fenyvessy, B. v. 838.
Forcrand, R. de 804.
Forsythe, W. E. 803.
Fosse, R. 813.
Freund, J. 838.
Fujimori, Y. 831.
Fürth, O. 828. 840.
Gautier, C. 836.
Giaja, J. 826.
Gildemeister, E. 827. 836.
Greenwood, M. 834.
Grignard, V. 817.
Guha, P. C. 818.
Günther, K. 827.
Hammick, D. L. 803.
Heller, G. 819.
Herzfeld, E. 828.
Heuyer, G. 840.
Heyer, G. 811.
Hill, D. U. 805.
Hodson, C. 834.
Hopffe, A. 830.
Huff, W. J. 804.
Hyde, E. P. 803.
Jackson, L. C. 802.
Jacobson, J. 827.
Jaeger, F. 835.
Jong, A. W. K. de 821.
Jussuf, S. 836.
Karvonen, A. 807. 808. 811.
Kirschbaum, G. 809. 810. 814.
Klinger, R. 828.
Konstantinowsky, D. K. 803.
Kozitschek, H. 840.
Kraus, C. 813.
Launoy, L. 831.
Läwen, A. 827.
Leichtentritt, B. 830.
Levaillant, R. 809.
Lindig, P. 834.
Lipschitz, W. 831.
Lowry, T. M. 821.
Mailhe, A. 808.
Matzenauer, R. 832.
Mayer, Arthur 836.
Meisenheimer, J. 816.
Meyer, S. 838.
Name, R. G. van 804. 805.
Naville, P. 804.
Neber, P. 822.
Neumann, J. 833.
Odenwald, H. 813.
Paillot, A. 838.
Paraf, J. 827.
Pauli, W. 836.
Pohl, R. 835.
Porten, P. von der 833.
Pütter, A. 825.
Ray, P. C. 805. 818. 819.
Redgrove, H. S. 801.
Reinhardt, A. 827.
Rivat, G. 817.
Rosenhain, W. 805.
Rouzaud 837.
Sabatier, P. 808.
Scherpenberg, A. L. v. 825.
Sen, P. K. 805.
Sherman, H. C. 829.
Simon, L.-J. 809.
Skramlik, E. v. 826.
Stephan, F. K. 801.
Taboury, F. 804.
Tebb, A. E. 834.
Thomas, J. S. G. 802.
Traube, I. 835.
Vliet, E. B. 801.
Voigt, I. 837.
Votoček, E. 812. 813.
Walker, F. 829.
Weinberg, F. 833.
Weiser, H. B. 809.
Wightman, G. E. 809.
Willstätter 801.
Wislicenus, W. 822.


## Technischer Teil.

### I. Analyse. Laboratorium.


Harkins (W. D.) und Brown (F. E.), Best. der Oberflächenspannung (der freien Oberflächenenergie) und das Gewicht fallender Tropfen. Oberflächenspannung des W. und Bzl. 857.

Lunn (A. C.), Formeln im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung 858.

Roeder (H.), Praxis des Spindelns schäumender Flüss. 858.

Lewis (S. J.), Sektorspektrophotometer 858.

Ljungdahl (M.), Jodometr. Unterss. Mikrobest. des Acetons 859.


#### Bestandteile von Pflanzen und Tieren.


Grigaut (A.) und Guérin (F.), Best. des Harnstoffs und des Nichteiweißstickstoffs im Blut und in den Geweben durch Neßlers Reagens 859.

Pron (L.), Rk. des Blutes mit Pyramidon 859.

Eschaïch (A.), Nachweis von Blut in Harn, Kot und patholog. Flüss. 859.

Scheer (K.), Bedeutung der Sachs-Georgischen Rk. für die Luesdiagnostik im Kindesalter 860.

Gaehtgens (W.), Serodiagnostik der Syphilis mittels der Ausflockungsreaktion nach Sachs und Georgi 860.

Meinicke (E.), Dritte Modifikation meiner Luesreaktion 860.

Frosch (P.), Methode des dicken Tropfens in Anwendung auf die Opsoninbest. 860.


### II. Allgemeine chemische Technologie.


Steen (T.), Trocknen von Schlamm, dessen Festbestandteile zum Teil wasserundurchlässig sind 861*.

Enzinger-Werke, A.-G., Filterpressenverteilscheibe 861*.

Consolidierte Alkaliwerke, Tellernutsche 861*.

Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Röhrenkörper für Absorptionseinrichtungen und dgl. 861*.

Bergfeld (L.), Selbsttätige Neutralhaltung von Gasen 862*.


### III. Elektrotechnik.


Gillette (H. W.), Typen elektrischer Öfen 862.

Heraeus (W. C.), Unedelmetallthermoelement 862*.

Kugel (M.), Instandhaltung gefüllter außer Betrieb befindlicher Bleisammler 863*.

Akkumulatoren-Fabrik, Entladungsröhre mit glühender Kathode 863*.

Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, Kühlen von Vakuumröhren aus Glas 863*.

# Blei-Lötarbeiten

aller Art werden unter Garantie schnellstens ausgeführt. Schwefelsäurefabriken, Sulfit-, Cellulose-, Schwefelsaure Ammoniakanlagen, Flußsäure- und Chlorkalkfabriken usw.

**Ausbleien v. Kochern, Kesseln, Bassins, Kasten, Bottichen usw.**

**Peter Müller, Bleilöterei,** (478)

Duisburg, Caßlerfelderstraße 43.

Tüchtige Bleilöter stehen jederzeit zur Verfügung.

Anfertigung von Apparaten nach Modellen, Mustern und Zeichnung, sowie eigene Verfahren.

Armaturen ⊙ Homogene Verbleiung.

---

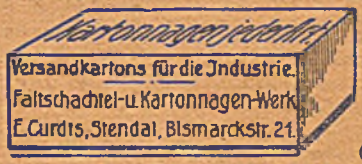
**Anfertig. v. Auszüg. aus Patentanmeldungen, wissenschaftl. Zeitschriften, Patentnachforschg., Beschaffg. in- u. ausld. Patentschriften, Übersetzungen (engl. u. franz.)**

übernimmt **V. Lüdke,** (493)

**Berlin S.W.,** Waterloo-Ufer 7.

---

**Flaschenversand - Kartons.**




(476)

**Kartons für Fette und Seifen.**

---

## Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig

**Schlossgasse 7/9** **Markgrafenstr. 4/6**

**sucht und erbittet**

Angebote vollständiger Reihen und einzelner Bände des **Chemischen (früher Pharmazeutischen) Zentralblattes.** (515)

---

## Franz Schmidt vorm. Schmidt & Voßberg, Berlin N 4

**Wöhlertstr. 20 :: :: :: Werkstätte für Glaspräzisionsarbeiten**

Hauptnormal-Thermometer
Kalorimeter-Thermometer

Spezialität:

**Normal-Thermometer**

für die

Intervalle −200 bis +575° Celsius (517)

Tiefsee-Umkipp-Thermometer
Oberflächen-Thermometer

---

**Zu kaufen gesucht** (499)

**Chemisches Zentralblatt 1897** und später.
**Chemische Berichte 1898** und später.

Preisangebote unter **1440** an die Expedition, Berlin N. W. 6, Karlstraße 11.

---

## Chemisches Zentralblatt

**1897—1903, 1908 und später zu kaufen gesucht.**

Angebote auch einzelner Bände erbeten unter **1439** an die Expedition des Zentralblattes. (499)

### V. Anorganische Industrie.

Farbenfabriken vorm. Friedr Bayer & Co., Stickoxydbildung aus Ammoniak und Luft 863*. — Eindampfen von verd. $HNO_3$ 864*. — Dinitrierung von nitrosehaltiger Abfallschwefelsäure 865*.

Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auergesellschaft), Hochkonz. $HNO_3$ 864*.

Norske Aktieselskab for elektrokemisk Industri norsk-Industri-Hypotekbank, Azotierung von Metallcarbiden 865*.

Aktiengesellschaft Dynamit Nobel, Reinigung der schwefligsäurehaltigen Calcinationsgase der Bisulfate 865*.

Lang (F.), Speisen der Kühlerwäscher bei der Wasserstofferzeugung und -verdichtung 865*.

Linkmeyer (R.), Rohes Natronalaun durch Aufschließen von Ton oder Kaolin oder Natriumbisulfat 866*.

### VII. Düngemittel; Boden.

Maschhaupt (J. G.), Auflösungsschnelligkeit der Phosphorsäure des Thomasmehles usw. mit kohlensäurehaltigem Wasser 866.

Chemische Fabrik Budenheim Ludwig Utz, Verarbeitung von Rohphosphaten auf lösliche phosphorsaure Salze 866*.

Synthese der Stickstoffdüngemittel, über die Rkk. 866.

Gerlach, Konservierung der Jauche 867.

### VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Cornu-Thénard (A.), Biegungsverss. durch Stoß auf eingekerbte Metallstäbe 867.

Berger (A.), Formstein für Ofengewölbe, insbesondere für Martinöfen 867*.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft, Abteilung Dortmunder Union u. Klinkenberg (A.), Betriebe von kippbaren Martinöfen mit aus niedrigwertigem und aus hochwertigem Gas bestehendem Mischgas 868*.

Chemische Fabrik Buckau und Silbermann (T.), Gewinnung von technisch eisenfreiem Zinn aus verzinnten Gegenständen, wie Blechabfällen u. dgl. 868*.

Skuballa (E.). Kippbarer Schmelzofen für Masut- oder Teerfeuerung 868*.

Fliege (G.), Elektrisches Aufschweißen von Schnellstahl und anderen hochwertigen Eisenlegierungen auf einem Grundstoff 868*.

### IX. Organische Präparate.

Ostromisslensky (I.), Reinigung von Erythren 869*.

Börnstein (E.), Gewinnung von höheren Fettsäuren und andern organ. Säuren aus Holzteer 869*.

Konsortium für elektrochemische Industrie, Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd 869*.

Adler (R.), Salzfreie Oxycellulose 869*.

Gattefossé (J.) u. Morel (G.), Industrielle Fabrikation des Vanillins durch Totalsynthese 870.

Schulze (R.), Chiningewinnung in Mpapua-Kilossa während des Feldzuges in Deutsch-Ostafrika 870.

### XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Urban (J.), Nachreifen der Zuckerrübe 870.

Glaser (G.), Rübe und ihre Verarbeitung auf Schnitte, eine rechnungsanalytische Studie 870.

Claassen (H.), Schäumen sd. Flüss. und über Schaumabscheider und Saftfänger in Zuckerfabriken 871. — Spannung und Temp. der Dämpfe an verschiedenen Stellen der Verdampfer 872.

### XV. Gärungsgewerbe.

Martell (P.), Zur Geschichte des Hopfenbaues in Württemberg 873.

Heintz (L.), Einfluß verschiedener Mineralsalze auf die Bruchbildung beim Hopfenkochen 873.

Gesell (H.), Spiritusbrennereien in Russisch-Polen 874.

Duntze (E.), Zunahme oder Abnahme des Alkoholgehaltes in Spirituosen im Verlaufe mehrjähriger Lagerung? 874.

Foth (G.), Verarbeitung von Rüben ohne Anwendung von Hochdruck 874.

### XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

Bruett (E. M.), Nutzen des Blanchierens bei Nahrungsmittelkonservierung in Büchsen. Wrkg. plötzlicher Abkühlung auf die Absterbegeschwindigkeit der Bakterien 875.

Grieger (G.), Nährmittel aus Lupinen 875*.

Bereitung von Mostrich 875.

Zissler (M.), Kaffee- und Teeaufbereitungsvorrichtung 875*.

Reiner (T.), Kaffeersatz aus Spargelsamen 876*.

Nobel & Co., Saftfleischkonserven 876*.

### XVIII. Faser- u. Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

Dammer (U.), Gewinnung der Fasern aus Hopfenrinde 876*.

Hortmann (A.), Gewinnung von Spinnfasern 876*.

Kniebel (F.), Gewinnung von Spinnfasern 876*.

Schnell (K.) und Abel (K.), Gespinstfaser 877*.

Deutsche Typha-Verwertungs-Gesellschaft, Gewinnung hochwertiger spinnbarer Fasern aus Binsen 877*.

Wilke (V.) und Schorsch (L.), Gewinnung und Aufschließung von Faserstoffen 877*.

Schmidt (A.), Maschine zur besonders wirksamen Behandlung von zusammenhängenden Bahnen (Geweben, Gespinsten, Bändern, Filmen usw.) 877*.

**Dr. WILH. A. DYES**

sucht Verbindungen mit Chemikern der Wissenschaft und der Praxis,

die eigene Verfahren und Kenntnisse ausgenutzt sehen möchten.

Berlin-Wilmersdorf Landhausstr. 47 pt. (468) Fernsprecher: Uhland 20, 28.

**Chemisches Zentralblatt,**

**Berichte** u. and. chemische Zeitschriften, ältere Jahrgänge u. Reihen kauft stets **Otto Thurm, Dresden, A. 1.** (391)

**Holzwolle** (502)

aller Nummern, spez. 5 u. 8, sowie **Holzwoll- u. Strohseile** liefert billigst u. prompt **H. Gerhardt,** Ehringsdorf bei Weimar.

(427) **Kaufe**

**alle chemische Zeitschriften für eine Fachbibliothek.**

Es wird um ausführliches Angebot mit Preis usw. unter **L. 1427** an den Verlag dieser Zeitung ersucht.

**Zu kaufen gesucht:**

**Vanillin**
**Cumarin**
**Heliotropin**
**Weinsteinsäure**
**Citronensäure**
**Borsäure, Borax**
**Vaselinöl**
**Klauenöl**
**Leinöl, Zimtöl**
**Nelkenöl**
**Pfefferminzöl**
**Citronenöl**
**Pommeranzenöl**
**Ätherische Öle**
**Chemikalien**
**Paraffin**
**Ceresin**
**Bienenwachs**
**Schellack** (452)

**A. Haring, Elberfeld**

Chemikalien, Chemische Produkte

Telefon 816 Jägerhofstr. 1 Gegr. 1897

Keine Geruchsbelästigung mehr!

**Dämpfe-Kondensations-Anlage**

**„System Sommer"** bietet Gewähr für

**rauchfreie Lack- und Firnis-Küchen sowie Beseitigung aller lästigen Fabrikations-Dämpfe**

Von Behörden empfohlen (480)

**Einrichtung kompl. Lack- und Firnissiedereien**

Lieferung sämtlicher Bedarfsartikel
Man verlange illustrierten Katalog

**Heinrich C. Sommer Nachfolger,**

**Düsseldorf 116**

Jannink (J. F.), Verstrecken von Baumwolle in einem Walzenstreckwerk 875*.
Pinagel (A.), Walkmittel 878*.
Ruff (O.), Färben von mit Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodd. getränkten und hierauf erhitzten Papieren, Papiergarnen und Papiergeweben 878*.
Hauss (E.), Aufschließen von Stroh, Heu, Holz und ähnlichen Stoffen durch Kochen oder Dämpfen bei Ggw. chemisch wirksamer Aufschließungsmittel 878*.
Ruff (O.) und Praetorius (P.), Tränken von Papier, insbesondere Spinnpapier, Papiergarn und Papiergewebe 878*.
Funke (A.), Papierrundgarn mit Drahteinlage 879*.
Reis & Co., Putzwolle aus den Abfällen der Papierindustrie 879*.
Fischer (Franz) und Schneider (W.), Druckerhitzung von Cellulose mit Benzol 879.
Utz, Celluloid und die zu seiner Herst. u. Verarbeitung in den Kriegsjahren verwendeten Stoffe 879.
Deutsche Celluloid-Fabrik, Films und hochbeanspruchte Celluloidplatten 879*.
Lehner (A.), Wiedergewinnung durch Schwefelsäure absorbierbarer Dämpfe aus Luftgemischen 880.
Grätzer (H.), Behandlung aus tier. Sehnen gewonnener Fasern oder aus diesen hergestellter Prodd. zwecks Erlangung großer Dehnbarkeit 880*.
Chemische Bleicherei Eugen Jetter, Gewinnung eines als Flecht- und Bindematerial verwendbaren Ersatzes für Rohr und Weiden 880*.

### XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Fischer (Franz) und Glund (W.), Bei der Tieftemperaturverkokung der Steinkohle hinterbleibender Halbkoks 880. — Benzin- und Paraffingewinnung aus Steinkohle und weiteres über Tieftemperaturteer 881. — Flüssige Paraffine der Leuchtölfraktion des Steinkohlentieftemperaturteeres 882.
Generator Akt.-Ges., Gewinnung der Nebenprodukte aus Kohle 881*.
Glund (W.), Gewinnung von Leuchtöl (Solaröl), Treibölen usw. aus Steinkohle 883.
Fischer (Franz) und Schneider (W.), Tieftemperaturteer aus Braunkohle und einige Unterscheidungsmerkmale von anderen Teeren 883.
Sperl (W. v.), Reinigung von gebrauchten Schmierölen 884*.
Stahl (J.), Brenner zum Betrieb von Gas-, Härte- und Schmiedeöfen 884*.

### XXI. Leder; Gerbstoffe.

Paeßler (J.), Tätigkeitsbericht der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa. für das Jahr 1918 884.
Lamb (M. C.), Färben und Zurichten von Chrom- und Semichromleder 884.
Bennett (H. G.), Gerbwerte verschiedener Materialien 885.
Buckow (W.), Corinal. Ein neuer synthetischer Gerbstoff 885.
Pérégrin (J. B.), Lsgg. industrieller Chromsalze 885.
Lauffmann (R.), Unters. und Beurteilung der Leder mit Bezug auf Gerbart und sonstige Zus. 885.
Tsakalotos (D. E.) u. Dalmas (D.), Rote Jod-Tanninreaktion 885.

### XXIII. Pharmazie; Desinfektion.

Groß-Hardt, Praktische Verss. mit dem neuen Räudemittel Neguvon 886.
Belák (A.), Wirkungsweise der Verbandstoffe in physiologisch-chemischer Hinsicht 886. — Wirkungsweise der Streupulver in physiologisch-chemischer Hinsicht 886.
Weiser (R.), Stomatolog. Erfahrungen mit Ortizon 887.
Friedländer (F.), Erfahrungen über Ortizon 887.
Hanke (V.), Ortizon in der Ophthalmologie 887.

### XXV. Patentanmeldungen.

## Namenregister.

Abel, K. 877.
Adler, R. 869.
Akkumulatoren-Fabrik 863.
Aktiengesellschaft Dynamit Nobel 865.
Belák, A. 886.
Bennett, H. G. 885.
Berger, A. 867.
Bergfeld, L. 862.
Börnstein, E. 869.
Brown, F. E. 857.
Bruett, E. M. 875.
Buckow, W. 885.
Chemische Bleicherei Eugen Jetter 880.
Chemische Fabrik Buckau 868.
Chemische Fabrik Budenheim Ludwig Utz 866.
Claassen, H. 871. 872.
Consolidierte Alkaliwerke 861.
Cornu-Thénard, A. 867.
Dalmas, D. 885.
Dammer, U. 876.
Deutsche Celluloid-Fabrik 879.
Det norske Aktieselskap for elektrokemisk Industri norsk Industri-Hypotekbank 865.
Deutsche Gasglühlicht-Aktiengesellschaft (Auergesellschaft) 864.
Deutsch-luxemburgische Bergwerks- u. Hütten-Aktiengesellschaft, Abteilung Dortmunder Union 868.
Deutsche Ton- u. Steinzeugwerke A.-G. 861.
Deutsche Typha-Verwertungs-Gesellschaft 877.
Duntze, E. 874.
Enzinger-Werke, A.-G. 861.
Eschaïch, A. 859.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 863. 864. 865.
Fischer, Franz 879. 880. 881. 882. 883.
Fliege, G. 868.

Foth, G. 874.
Friedländer, F. 887.
Frosch, P. 860.
Funke, A. 879.
Gaehtgens, W. 860.
Gattefossé, J. 870.
Generator Akt.-Ges. 881.
Gerlach 867.
Gesell, H. 874.
Gesellschaft für drahtlose Telegraphie 863.
Gillette, H. W. 862.
Glaser, G. 870.
Gluud, W. 880. 881. 882. 883.
Grätzer, H. 880.
Grieger, G. 875.
Grigaut, A. 859.
Groß-Hardt 886.
Guérin, F. 859.
Hanke, V. 887.
Harkins, W. D. 857.
Hauss, E. 878.
Heintz, L. 873.
Heraeus, W. C. 862.
Hortmann, A. 876.
Jannink, J. F. 878.
Klinkenberg, A. 868.
Kniebel F. 876.
Konsortium für elektrochemische Industrie 869.
Kugel, M. 863.
Lamb, M. C. 884.
Lang, F. 865.
Lauffmann, R. 885.
Lehner, A. 880.
Lewis, S. J. 858.
Linkmeyer, R. 866.
Ljungdahl, M. 859.
Lunn, A. C. 858.
Martell, P. 873.
Maschhaupt, J. G. 866.
Meinicke, E. 860.
Morel, G. 870.
Nobel & Co. 876.
Ostromisslensky, I. 869.
Paeßler, J. 884.
Pérégrin, J. B. 885.
Pinagel, A. 878
Praetorius, P. 878.
Pron, L. 859.
Reiner, T. 876.
Reis & Co. 879.
Roeder, H. 858.
Ruff, O. 878.
Scheer, K. 860.
Schmidt, A. 877.
Schneider, W. 879. 883.
Schnell, K. 877.
Schorsch, L. 877.
Schulze, R. 870.
Silbermann, T. 868.
Skuballa, E. 868.
Sperl, W. v. 884.
Stahl, J. 884.
Steen, T. 861.
Tsakalotos, D. E. 885.
Urban, J. 870.
Utz 879.
Weiser, R. 887.
Wilke, V. 877.
Zissler, M. 875.

**44000 kg gebrauchte**

**Akkumulatorensäure**

in Ballons von 80 kg. **abzugeben.** Interessenten wollen sich um nähere Auskunft wenden an

**Reichsverwertungsamt**

(535) **Zweigstelle Wilhelmshaven,** Wallstrasse 21

**J. L. Carl Eckelt, Berlin W. 62**

(423) **Konstrukteur und Erbauer alt- und neuzeitlicher chemischer Fabrikeinrichtungen.**

**Leim** (Knochen-, Leder-, Fischleim), Gelatine, Superfosfat, Schwefelsäure. Trocken- u. Fettextraktionsanlagen aller Schlachthaus- u. sonst. Abfälle Pflanzenölfabriken u. Raffination n. eigenen Verfahren. Horn- u. Ledermehl, Spodium.

(532) Neu- und Umbau veralteter Anlagen.
Modernste Installation :: Rationellste Entleimungsverfahren.

**Julius Fels, Berlin** NW. 87, Elberfelderstr. 40
Maschinen, Apparatebau
und Fabrikationsverfahren für die chemische Industrie.

Brandschaden, Taxationen, Gutachten. — Analysen. — Sachverständige der Leimbranche. — 30jährige Erfahrung. — Spezialität: Leim-, Düngerbranche, Bau in eigener Regie.

(428) **Suche zu Kaufen:**

**Chemisches Zentralblatt,**

alle Jahrgänge, einzelne Bände u. vollständige Reihen zu besten Preisen. **Tausche** auch die letzten 18 Jahrgänge einzeln gegen **ältere** Jahrgänge. Angebote unter **„Chemie" B 1414** an die Expedition d. Bl.

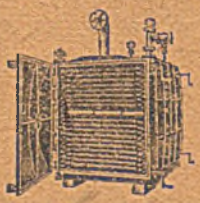
# EMIL PASSBURG

**Maschinenfabrik :: BERLIN NW. 23.**

## *Vakuum* und andere *Trockenapparate*

bestbewährter Konstruktionen.

**Schnellstes u. billiges Trocknen bei niedrigster Temperatur.**

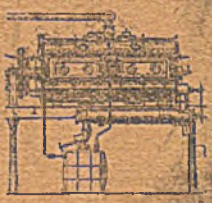


**Vakuum - Trocken - Schränke**

für alle Zwecke.

**Vakuum - Trocken - Trommeln**

kontinuierlich arbeitend, dampfen Flüssigkeiten und breiartige Substanzen innerhalb Sekunden bei Temperaturen von ca. 45° C bis zur Trockene ein.



**Verdampfapparate** speziell für salzausscheidende Laugen ohne Inkrustation.

**Zylindrische Vakuumtrockner** für schaufelbare Substanzen.

Staubfreie Trocknung, keine Material-Verluste. (442)

*Einrichtung kompletter chemischer und anderer Fabriken, Salinen usw.*

Dampfmaschinen, Luftpumpen, Kompressoren, Kondensatoren, Rohölmotoren, Eis- und Kühlanlagen.

**Gegen 4000 Vakuum-Trockenanlagen mit ca. 300000 qm Heizfläche geliefert.**

---

**Gärungsphysiologisches Laboratorium**
**Alfred Jörgensen**

**Kopenhagen V.** Frydendalsvej 30. **Dänemark**

Praktikum in Gärungsphysiologie. Mikrobiologische

(425) Analysen. Reinkulturen von Gärungsorganismen.

Betr. Programm und näherer Auskunft wende man sich an den Direktor.

---

# FILTRIR PAPIER

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL — RFP — Eingetr. Schutzmarke

*In unerreichter Vollkommenheit und Vielseitigkeit liefern wir auf Grund 30jähriger Erfahrung unsere*

## *Filtrirpapier-Sonderheiten*

*für die Zwecke der Technik und analytischen Chemie.*
*Beim Einkauf achte man auf unsere in allen Kulturstaaten eingetragenen Etiketten und Schutzmarken.*

*Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rheinland)*

(425)



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Prof. Dr. Hesse, Berlin.
Für den Inseratenteil: R. Friedländer & Sohn, Berlin.

# Chemisches Zentralblatt.

1919 Band III. Nr. 21. (Wiss. Teil.) 19. November.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Willstätter**, *Nekrolog auf Adolf von Baeyer.* Gedrängte Schilderung des Lebenslaufes und der wichtigsten Forschungen. (Jahrb. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften **1918**. 33—59. 6/10. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**F. K. Stephan**, *Ein Bild der Gleichgewichtsverschiebung.* Vf. gibt ein mechanisches Modell der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, indem er die reagierenden MM., sowie die Rk.-Prodd. auf je eine Schale einer Wage legt. Vermehrt man eine der beiden Belastungen, so muß man auch die andere vermehren, damit der Zeiger der Wage wieder die Ruhelage einnimmt. (Chem. Weekblad **16**. 1110—11. 23/8. [Juli.] Amsterdam.) BYK.

**Elmer B. Vliet**, *Die Energietheorie der Materie.* Im Anschluß an eine Veröffentlichung REDGROVES (Chem. News **116**. 37; C. **1918**. I. 61) wird auf eine Unters. THORNTONS (Philos. Magazine [6] **33**. 196; C. **1917**. I. 1062) hingewiesen, welche REDGROVES Ansichten ergänzt. Zur Berechnung der molekularen Verbrennungswärme gesättigter KW-stoffe kann man noch die THORNTONsche Beziehung heranziehen, daß die molekulare Verbrennungswärme, dividiert durch die Anzahl der zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffatome, eine Konstante ist. Dann ergibt sich die Verbrennungswärme eines gesättigten KW-stoffs zu:

$$nC + 2n\,H + (n-2)\,L_1 + L_2,$$

wo $C = 210{,}8$, $H = 0$, $L_1 = 52{,}7$ und $L_2 = -89$ ist. $n$ ist die Anzahl der C-Atome im Molekül, $C$ die Wärmemenge, die bei der Zerlegung eines Moleküls $O_2$ in Atome u. bei der B. eines Moleküls $CO_2$ aus dem Kohlenstoff u. den O-Atomen frei wird; $H$ ist die Wärmemenge, welche auf die Trennung einer C + H-Bindung zurückzuführen ist, plus einem Viertel der Zersetzungswärme eines $O_3$-Moleküls im Atome plus der halben Bindungswärme des fl. W. aus H- und O-Atomen; $L_1$ ist die Wärmetönung bei der Trennung einer C-C-Bindung, $L_2$ die Wärmetönung bei der Trennung einer doppelten Bindung. Enthält der KW-stoff eine dreifache Bindung, so ist für $L_2$ der Wert —113 einzusetzen. (Chem. News **117**. 118—19. 8/3. 1918. [5/12. 1917.] Champaign, U.S.A.) J. MEYER.

**H. Stanley Redgrove**, *Weitere Bemerkungen über die Energietheorie der Materie.* Der Vers. VLIETS (Chem. News **117**. 118; vergl. vorsteh. Ref.), die molekulare Verbrennungswärme aus den C- u. H-Atomen und den Bindungen zu berechnen, enthält einen Fehler, der diskutiert wird. Es wird dann noch einmal die Energietheorie der Materie dargelegt, nach der die Stoffe weder aus Atomen allein aufgebaut sind, noch aus Atomen und Valenzen oder Energieeinheiten, sondern nur aus Energieeinheiten. (Chem. News **117**. 145—46. 28/3. 1918. West Ham Municipal Technical Institute, Stratford, Essex.) J. MEYER.

**L. Bloch**, *Die Formel von Ritz und die Quantentheorie.* Das BOHRsche Atommodell trägt der BALMERschen Spektralformel für Wasserstoff in befriedigender

Weise Rechnung. Für komplizierte Atome und deren Spektralserien ist die Formel von Ritz gültig, wonach die Frequenz $\nu = \nu_L - \frac{N}{[n + p + \omega (\nu_L - \nu)]^2}$ ist. Es wird versucht, diese Ritzsche Formel zu begründen, indem das Bohrsche Atommodell durch einige Hypothesen erweitert wird. Die eine Hypothese besteht darin, die Ausdrücke $p$ u. $\omega$ mittels der störenden Wrkg. auf das Elektron zu interpretieren, welches das Licht aus einem Ring von inneren Elektronen aussendet. Ferner wird die Quantentheorie für den Fall untersucht, daß sich eine Ladung $\mu\,\varepsilon$ in einer Entfernung von $2\,\varepsilon$ von einer zweiten Ladung $\mu'\,\varepsilon$ befindet. Es ergibt sich, daß die Quantentheorie den Spektralformeln vom Ritzschen Typus Rechnung zu tragen vermag. Umgekehrt kann man auf Grund der experimentellen Daten für $p$ und $\omega$ etwas über die Struktur des Atoms aussagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1271—73. 23/6.) J. Meyer.

**L. C. Jackson**, *Eine mathematische Untersuchung über die Stabilität von Dr. A. W. Stewarts Atom.* (Vgl. Stewart, Philos. Magazine [6] **36**. 326; C. **1919**. I. 780.) Vf. untersucht die Stabilitätsverhältnisse des von Stewart namentlich für chemische Zwecke vorgeschlagenen Atommodells. An Einzelfällen werden He, Li, Be behandelt. In keinem Falle ergibt der innere Ring negativer Elektronen eine auf die Dauer unbegrenzte Stabilität, selbst wenn gar keine äußeren störenden Kräfte in Betracht kommen. (Philos. Magazine [6] **38**. 256—66. August. [12/5.] Nottingham, Univ., Physikal. Abt.) Byk.

**H. Baerwald**, *Bemerkungen zur Kurve der Atomvolumina.* Vf. diskutiert einige von Kossel u. Sommerfeld gemachte Anwendungen der Bohrschen Atommodelle auf die Kurve der Atomvolumina. Bei B. eines neuen Ringes findet Hebung der Kurve statt. Der Einsatz der Kurvenhebung liegt schon vor Beginn eines neuen Ringes u. ist durch Kraftfeldausbauchung des alten Ringes bedingt. Senkung der Kurve wird durch wachsende Kernladung hervorgerufen. (Naturwissenschaften **7**. 694—95. 19/9. [16/7.] Darmstadt.) Byk.

**Wilder D. Bancroft**, *Die Farben der Kolloide. VII. Blaue Federn.* (Journ. Physical Chem. **23**. 356; C. **1919**. III. 455.) Nach einem Überblick über die bisherigen Anschauungen über die Ursachen der Farben von Federn wird dargelegt, daß die blauen Federfarben zwar gelegentlich auf einen Farbstoff zurückzuführen sind, meistens aber eine physikalische Ursache haben. Dieses strukturelle Blau kann auftreten, wenn sich feine feste oder fl. Partikelchen in einem gasförmigen Medium (Blau des Himmels) oder in einem fl. Medium (Blau des Auges) suspendiert befinden. In den blauen Federn liegen feinverteilte Luftbläschen vor, die in einem festen oder fl. Medium suspendiert sind. Durch einen dunklen Hintergrund wird die Intensität des Blaues in allen drei Fällen verstärkt. Ein strukturelles Grün kann durch Kombination eines strukturellen Blaues mit einem gelben Pigmentfarbstoffe erhalten werden. (Journ. Physical Chem. **23**. 365—414. Juni. Cornell Univ.) J. Meyer.

**J. S. G. Thomas**, *Piezoelektrizität und ihre technische Anwendung.* Nach einer Darlegung der piezoelektrischen Erscheinungen wird ein Vortrag von J. J. Thomson vom 11/4. vor der Royal Institution wiedergegeben, in dem die praktische Verwendung der Piezoelektrizität erörtert wird. Es wird z. B. eine Turmalinplatte mit einer Kathodenröhre kombiniert. Die elektrische Ladung, die auf der Turmalinplatte durch den Druck einer Explosion erzeugt wird, lenkt die Kathodenstrahlen aus ihrer Richtung ab. Aus der Ablenkung läßt sich dann die elektrische Ladung der Turmalinplatte und damit auch der Explosionsdruck berechnen. Da die Einw.

auf die Elektronen noch in einer $1 \cdot 10^{-9}$ Sekunden erfolgt, die Explosion in einem Geschütz aber $5 \cdot 10^{-8}$ Sekunden dauert, so kann die Explosion mit dieser Methode untersucht werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. R. 159—60. 15/5.) J. Meyer.

**F. Ehrenhaft** und **D. K. Konstantinowsky**, *Die Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung $10^{-4}$ bis $10^{-5}$ cm.* Es wurde von den Vff. (Ann. der Physik [4] **56**. 69) bereits darauf hingewiesen, daß auch hinsichtlich der $\alpha$-Partikel die kritische Fragestellung über die Gleichheit dieser Partikel nunmehr experimentell beantwortet werden könnte. Seither haben sie die elektrischen Vorgänge an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung $10^{-4}$ bis $10^{-5}$ cm untersucht und quantitativ verfolgt. Eine ausführliche Veröffentlichung soll demnächst erfolgen. (Naturwissenschaften **7**. 695—96. 19/9. [6/8.] Wien, Physikal. Inst.) Byk.

**Edw. P. Hyde**, **W. E. Forsythe** und **F. E. Cady**, *Bemerkung über die Verteilung der Energie im sichtbaren Spektrum einer zylindrischen Acetylenflamme.* Die Unterss. wurden mit einem Spektrophotometer und einem Spektralpyrometer ausgeführt; sie ergaben eine Kurve, die innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen eines schwarzen Körpers bei 2360° K übereinstimmte, wenigstens für den von der Eastman Kodak Company verwendeten Brenner und für Wellenlängen zwischen 0,4 und 0,7 $\mu$. (Journ. Franklin Inst. **188**. 129—30. Juli. [Juni.] Cleveland, Ohio. Nela Research Laboratory.) Rühle.

**Fred. G. Edwards**, *Mechanische Weltanschauung und das zweite Gesetz der Thermodynamik.* Der Äther besteht aus Atomen, deren M. gleich einem Viertel der M. des H-Atoms, und deren D. gleich 0,575 ist. Sie haben Tetraederform. Ihr Bereich wird durch ein umbeschriebenes rhombisches Dodekaeder wiedergegeben. Der Druck des Äthers wird zu $5175 \cdot 10^{17}$ Dynen pro qcm berechnet. Es wird versucht, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, die Energie und Entropie mit dieser Theorie des Äthers in Verb. zu setzen. (Chem. News **118**. 183—84. 17/4. [29/3.].) J. Meyer.

**D. L. Hammick**, *Latente Wärme und Oberflächenenergie.* Ist $\varrho$ die Oberflächenenergie in Erg per qcm, $V$ das Volumen eines Grammoleküls, $d$ der Molekulardurchmesser, $J$ das mechanische Wärmeäquivalent, $L_1$ die innere Verdampfungswärme per Grammolekül in kleinen Calorien, so leitet Vf. aus Betrachtungen über die potentielle Energie der Moleküle an der Fl.-Oberfläche die Beziehung her:

$$\frac{\varrho V}{d} \cdot \frac{1}{J} = \frac{L_1}{6}.$$

Bestimmt man den Molekulardurchmesser mit Hilfe der van der Waalsschen Konstante $b$, so erweist sich obige Beziehung als zutreffend bei allen nicht assoziierten Substanzen. Bei den assoziierten, wie W., Methylalkohol, Äthylalkohol, fällt die beobachtete Verdampfungswärme wesentlich höher aus als die berechnete. Man kann den Assoziationsgrad annähernd der Verdampfungswärme proportional setzen. Dabei ergibt sich für W. der Assoziationsgrad 1,5, Methylalkohol 2,3, Äthylalkohol 1,9, während die Methode von Ramsay und Shields für diese drei Substanzen bezw. 1,7, 2,3, 1,7 ergeben hatte. (Philos. Magazine [6] **38**. 240—45. August. Chem. Lab. d. Winchester College.) Byk.

## B. Anorganische Chemie.

**E. Briner** und **Ph. Naville**, *Wirkung der Druckerniedrigung auf die Fixierung des Stickstoffs als Oxyd mittels des elektrischen Bogens.* (Vgl. BRINER, Arch. Sc. phys. et nat. Genève **4.** 46. Supplement 23—25; C. **1918.** II. 601.) Neben anderen Umständen wirkt bei der $NH_3$-Synthese im Bogen ein starker $N_2$-Überschuß günstig. Das ist um so merkwürdiger, als die Theorie das Optimum bei geringerem $N_2$-Gehalt zu fordern scheint. Vf. untersucht, wie weit diese Eigentümlichkeiten der $NH_3$-Synthese bei der NO-Synthese erhalten bleiben. Es wurden nach Möglichkeit die bei der Unters. der $NH_3$ Synthese angewandten Bedingungen auch hier eingehalten. Schwierigkeiten bereitete die Best. von NO; es wurde schließlich zu diesem Zwecke unterhalb —200° kondensiert und in Natriumnitrat durch Absorption in einer Natriumperoxydlsg. bei Atmosphärendruck umgewandelt. Die hauptsächlichen Resultate der Arbeit beziehen sich auf die Änderung der energetischen Ausbeute als Funktion der Zus., wenn man mit einem sehr kurzen Bogen bei Drucken unterhalb 100 mm Hg arbeitet. Es zeigt sich wie bei der $NH_3$-Synthese, daß das Optimum bei starkem $N_2$-Überschuß liegt, wenn man mit stark verd. Gasen arbeitet. Dabei kommt es ähnlich wie in dem früheren Falle sehr auf die Elektroden an. Fe u. Ni verhalten sich n. und ergeben ein Optimum bei 50% $O_2$; bei Pt ist die Verschiebung des Optimums in Richtung des $N_2$-Überschusses am deutlichsten. Dann folgen in dieser Beziehung Ir und Cu. Doch ist die Erscheinung weniger ausgesprochen als bei der $NH_3$-Synthese. Ihren Grund scheint die Verschiebung des Optimums in einer Wrkg. in der Nähe der Elektroden zu haben. In den technischen Öfen mit ausgedehnten Elektroden spielt die Erscheinung keine wesentliche Rolle. Man kann wie im Falle des $NH_3$ annehmen, daß die Synthese zwischen den Atomen von N und O und nicht zwischen den Molekülen eintritt, und daß daher das M-Wirkungsgesetz auf die ersteren anzuwenden ist. Die Unterschiede in den Fällen des $NH_3$ und des NO hängen mit der größeren Stabilität des NO zusammen. (Helv. chim. Acta **2.** 348—52. April. Genf, Techn.-chem. u. Theoretisch-chem. Lab. d. Univ.) BYK.

**R. G. van Name** und **Wilbert J. Huff**, *Die Hydrolysengeschwindigkeit und die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Unterphosphorsäure.* (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **45.** 91.) Es wurde die Geschwindigkeit des Zerfalls der Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$, in Wasser in Gegenwart von Säuren untersucht. In verdünnten Lsgg. von HCl, deren H-Ionkonz. als konstant betrachtet werden kann, erwies sich die Rk. bei 25° und bei 60° als monomolekular. Dies spricht zugunsten der Ansicht, daß der Säure in wss. Lsg. die Formel $H_4P_2O_6$ u. nicht $H_2PO_3$ zukommt. Es wurde dann das elektrische Leitvermögen der Unterphosphorsäure bei 25° in Verdünnungen zwischen 32 und 1024 l vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Bei Verdünnungen von ungefähr 64 l ändert sich die Leitfähigkeit durch die Hydrolyse nicht. Bei geringeren Verdünnungen wird das Leitvermögen durch die Hydrolyse vermindert, bei stärkeren Verdünnungen aber erhöht. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **45.** 103—18. Febr. 1918. Kent, Chem. Lab. d. Yale Univ.) J. MEYER.

**R. de Forcrand** und **F. Taboury**, *Über die Beständigkeit der von den Jodiden des Natriums, Rubidiums und Caesiums gebildeten Sulfone.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **168.** 1253; C. **1919.** III. 661). Die Dissoziationsdrucke der Verbb. $NaJ + 3SO_2$, $RbJ + 3SO_2$, $CsJ + 3SO_2$ und ihrer gesättigten Lsgg. in fl. $SO_2$ wurden bei Tempp. zwischen —22,5° und +20,9° best. und graphisch dargestellt.

Die Tensionen der festen Verbb. erreichen 760 mm, bezw. für +14,60°, 15,50°, 16,46°. Die auf Grund der CLAPEYRONschen Formel berechneten Werte von $Q/T$ sind nicht ganz konstant: sie betragen bezw. 35,63, 35,09 und 34,10. Aus der Tensionskurve von *Schwefeldioxyd* (nach den Zahlen von REGNAULT und PICTET) berechnet sich die molekulare Verdampfungswärme zwischen —23° und 0° zu 6,652 Cal. in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Mit Hilfe der Dissoziationskurven der Sulfone ergibt sich ferner für die molekulare Erstarrungswärme von fl. $SO_2$ der ungefähre Wert 2,54 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 162—65. 28/7. [7/7.*].) RICHTER.

**Sir Prafulla Chandra Rây** und **Prafulla Kumar Sen**, *Mercurisulfoxychlorid.* Bei der Einw. von Diacetylthiocarbamid, symm. Diphenylthiocarbamid, Thioessigsäure oder Allylthiocarbimid auf $HgCl_2$ in A. entsteht *Mercurisulfoxychlorid*, $[3(SHgCl), HgO]_2$, ein genaues Analogon des Oxynitrits (Journ. Chem. Soc. London **111**. 101; C. **1917**. II. 277), das beim Verdünnen mit W. als weißer Nd. gefällt wird. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 552—56. Mai 1919. [15/10. 1918.] Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) FRANZ.

**R. G. van Name** und **D. U. Hill**, *Über die Lösungsgeschwindigkeit des Silbers in Chromsäure.* In der vorhergehenden Abhandlung (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **42**. 301; C. **1918**. I. 257) war gezeigt worden, daß verschiedene Metalle sich unter denselben Bedingungen in oxydierenden Lösungsmitteln mit 4 verschiedenen Geschwindigkeiten lösen, daß diese Geschwindigkeiten aber übereinstimmender werden, wenn die Acidität der Lsgg. zunimmt. Eine Ausnahme von dieser empirischen Regel bildet das Silber in einer mit $H_2SO_4$ angesäuerten Chromsäurelsg. Das abweichende Verhalten des Ag ist nicht auf eine Verunreinigung durch HCl zurückzuführen oder auf eine Gleichgewichtsverschiebung infolge der Anreicherung der Lsg. an Silbersalz, sondern auf die verschiedene Beschaffenheit des verwendeten metallischen Ag selbst. Mit einer ausgesuchten und mit $HNO_3$ vorbehandelten Ag-Platte wurden Lösungsgeschwindigkeiten in Chromsäurelsgg. mit 0,25- und mit 5-molarer $H_2SO_4$ erhalten, die sich den Ergebnissen mit anderen Metallen bedeutend besser anpassen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **45**. 54—58. Jan. 1918. Kent, Chem. Lab. d. Yale Univ.) J. MEYER.

**Walter Rosenhain** und **Sydney L. Archbutt**, *Über den interkrystallinischen Bruch von Metallen unter längerer Beanspruchung.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Autoren teilen Beobachtungen über interkrystallinischen Bruch mit, d. h. einen solchen, der die Krystallflächen bloßlegt. Derartige Arten von Bruch treten unter Spannung des Metalles ein. Sie knüpfen dabei an den sogenannten Saisonbruch des *Messings* an. Manche Messinggegenstände, die abwechselnd geglüht und kalt bearbeitet sind, brechen plötzlich nach einer gewissen Zeit, die zwischen einigen Stunden und mehreren Jahren liegt. Technisch hat dies zu großen Schwierigkeiten Veranlassung gegeben, und man hat schließlich durch Abänderung des Glüh- und des Ziehprozesses die Gefahr mit einiger Sicherheit beseitigen können. Charakteristisch für diese Art des Bruches ist, daß die Bruchränder den Krystallflächen folgen, ein Umstand, der einen Fingerzeig für die Erklärung der Erscheinung gibt. Ähnliche Erscheinungen haben Vff. an einer *Al*-Legierung beobachtet, die Cu und Zn enthielt. Aber auch so weit voneinander verschiedene Metalle, wie *Pb* und weicher *Stahl*, zeigen mit der erwähnten Erscheinung zusammenhängende Eigentümlichkeiten. Das Al, das stärker als n. geglüht ist, zeigt den charakteristischen Bruch im gespannten Zustande, wenn es etwa kreisförmig zusammengebogen wird. Den gleichen Spannungszustand wie in dem gebogenen Al-Streifen setzen Vff. in runden Messing-

gefäßen voraus. Zur Erklärung nehmen sie an, daß in jedem krystallinischen Aggregat die Zwischenräume zwischen den einzelnen Krystallen mit einer dünnen Schicht von amorphem Metall erfüllt sind, das sich in unterkühltem Zustand befindet. Befindet sich diese amorphe Fl. sehr weit unter ihrem F., so wird sie eine sehr hohe Viscosität besitzen und sich wie ein fester Körper mit sehr hoher Elastizitätsgrenze verhalten. Der Bruch wird in diesem Falle durch die leichter angreifbare Krystalle selbst hindurch gehen. Das ist der Typus des Bruches in allen Metallen unter n. Bedingungen. Mit Annäherung an den F. wird indes die Viscosität des amorphen Bestandteiles schnell abnehmen. Bei einer gewissen Temp., die im allgemeinen zwischen Zimmertemp. und dem F. liegt, werden sich die Bruchfestigkeitsverhältnisse der Krystalle und der Zwischenschicht umkehren, und die Krystallflächen werden nunmehr bei dem Bruch erhalten bleiben. Unmittelbar unterhalb des F. lassen sich krystallinische Brüche bei sehr reinen Metallen, wie Pb, Au, Al, Sn und anderen herbeiführen. Aber auch bei sehr viel niedrigeren Tempp. im Verhältnis zum F. lassen sich z. B. bei weichem Stahl krystallinische Brüche erzielen, wenn man nur den Spannungszustand lange genug wirken läßt. Man sollte hiernach eigentlich den krystallinischen Bruch nach hinreichend langer Beanspruchung allgemein erwarten. Doch handelt es sich hierbei auch um die Form der Krystalle. Ist diese unregelmäßig, so werden die einzelnen Krystalle sozusagen miteinander verriegelt sein, und ein krystallinischer Bruch wird schwierig, wenn nicht unmöglich. Sind die Krystalle dagegen glatt, so kann der krystallinische Bruch leichter erfolgen. Die Unters. u. Mk. bestätigt dies in den einzelnen Fällen. So zeigt sich der Einfluß der Glühtemp. auf den Bruch der Al-Legierung u. Mk. durch die Form der Krystalle bedingt. Ein Zusatz von Mn zu der Al-Legierung bringt den Saisonbruch vollständig zum Verschwinden. Dabei zeigt sich, daß Mn die Rekrystallisation des Al verhindert, die eine Ausgleichung der Krystallflächen bewirkt. Bei Stahl ist der Saisonbruch sehr selten; er wird an stählernen Kochplatten beobachtet, die längere Zeit geglüht worden sind oder sehr langsam über das Temperaturgebiet etwas unterhalb des niedrigsten kritischen Punktes von Stahl abgekühlt worden sind. Diese Behandlung häuft den Zementit oder das Eisencarbid des Stahles in festen Kugeln oder Membranen zusammen, während er sonst in Form des Perlits mehr in der M. zerstreut ist. Die Kugeln haben eine weit regelmäßigere Oberfläche als die Perlitteilchen, die so als Riegel zur Verhinderung des Bruches wirken. Temp.-Erhöhungen verstärken die Neigung zum Saisonbruch des Messings, wie dieser erfahrungsgemäß leichter in Indien eintritt als in England. Für Pb mit seinem niedrigen F. ist bereits die gewöhnliche Zimmertemp. des gemäßigten Klimas als hoch anzusehen. Allgemein erniedrigt Temp.-Erhöhung die Viscosität der Zwischenschicht, des *Zementes* und begünstigt dadurch den krystallinischen Bruch. Bei Al-Legierungen haben Vff. Verss. über den Einfluß der Beanspruchung auf die für den Bruch erforderliche Zeit angestellt. Die Zeit wächst stark mit Verminderung der Beanspruchung, und zwar in einer Weise, wie man sie bei einer viscosen Fl. zu erwarten hat. Vf. besprechen die Schwierigkeiten, die ihrer Deutung der Erscheinung gegenüberstehen. Es erscheint nach den Erfahrungen an Glas bedenklich, den Metallen bei gewöhnlicher Temp. eine so hohe Beweglichkeit zuzuschreiben, wie Vff. das tun müssen. Doch läßt sich eine Abweichung der viscosen Eigenschaften der Metalle von denen des Glases begründen. Beim Fe, wo 1500° unterhalb der Schmelztemperatur krystallinischer Bruch eintritt, erscheint dieser Einwand besonders bedenklich. Aber der F. ist der des $\gamma$-Fe, während dem Bruch die Modifikation $\alpha$-Fe unterliegt, deren Umwandlungspunkt u. wahrscheinlich auch F. 600° niedriger liegt als der F. des $\gamma$-Fe. Daß der für die Praxis sehr gefährliche Saisonbruch nicht weit verbreiteter ist, dürfte daher kommen, daß unregelmäßige Ausbildung der Krystallindividuen besonders in Metallen, die eine zweite

Komponente enthalten, ihn sehr erschwert. Besonders bei Stahl wird man die Glühoperationen so einzurichten haben, daß man die B. regelmäßiger u. abgeschliffener Krystallindividuen vermeidet. Glücklicherweise genügt bei weichen Stählen die übliche Operation des Normalisierens, die in einer kurzdauernden Erwärmung auf eine Temp. gerade oberhalb des kritischen Punktes und nachträglichen schnellen Abkühlung an der Luft besteht, um vollständig die Entw. für den Bruch gefährlicher Strukturverhältnisse zu unterbinden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **96**. 55—68. 1/8. [13/3.] National Physical Laboratory.) BYK.

## D. Organische Chemie.

A. **Karvonen**, *Das spektrochemische Verhalten der Halogenäther $RO\cdot(CH_2)_nX$, der Halogenhydrine $HO\cdot(CH_2)_nX$ und der Säurebromide $R\cdot COBr$.* (Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **1**. Nr. 7. 103; C. **1912**. II. 1266.) Zur Erweiterung der Kenntnis über die Wrkg. der Stellung der Atome und Atomgruppen in spektrochemischer Hinsicht wurde eine Reihe von Halogenäthern und Halogenhydrinen refraktometrisch untersucht. Für Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff wurden aus den norm.-primären Alkylmonohaloiden und aus den Monoäthern der norm.-primären Alkohole neue Atomrefraktionen abgeleitet. Die erhaltenen Werte für Cl und J stimmen vorzüglich mit denjenigen von EISENLOHR überein. Dagegen weichen die neuen Atomrefraktionen für Br und Äthersauerstoff erheblich von den älteren ab. Gefunden wurde:

| | $H_\alpha$ | D | $H_\beta$ | $H_\gamma$ | $H_\beta-H_\alpha$ | $H_\gamma-H_\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Br-CH_2-$ . . | 8,688 | 8,748 | 8,888 | 9,010 | 0,199 | 0,318 |
| $O<^{CH_2-}_{CH_2-}$ . . | 1,721 | 1,728 | 1,738 | 1,755 | 0,017 | 0,033. |

Die 1-Halogenäther, besonders die Jod- und Bromderivate, zeigen optische Überschüsse, und zwar in der Reihenfolge:

$$H_2C<^{OR}_{Cl} < H_2C<^{OR}_{Br} < H_2C<^{OR}_{J}.$$

Die 2- und 3-Halogenäther und die 2- und 3-Halogenhydrine sind optisch als normal anzusehen.

Die Säurebromide sind ebenso wie die Säurechloride optisch exaltierend, und auch hier gilt die Reihenfolge:

$$RC<^{O}_{Cl} < RC<^{O}_{Br} < RC<^{O}_{J}.$$

Als Atomrefraktionen für Br in den Säurebromiden ergaben sich:

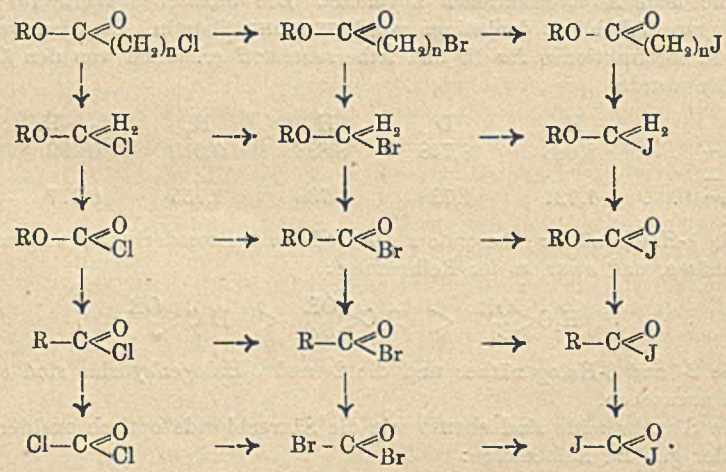
| | $H_\alpha$ | D | $H_\beta$ | $H_\gamma$ | $H_\beta-H_\alpha$ | $H_\gamma-H_\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Br-CO-$ . . | 9,514 | 9,595 | 9,805 | 9,987 | 0,292 | 0,467. |

Bei den Kombinationen $H_2C<^{OR}_{X}$ u. $RC<^{O}_{X}$ steigen die optischen Exaltationen in der Richtung der Pfeile:

$$\begin{array}{ccccc} H_2C<^{OR}_{Cl} & \longrightarrow & H_2C<^{OR}_{Br} & \longrightarrow & H_2C<^{OR}_{J} \\ \downarrow & \nearrow & \downarrow & \nearrow\!\!\!\!\swarrow & \downarrow \\ RC<^{O}_{Cl} & \longrightarrow & RC<^{O}_{Br} & \longrightarrow & RC<^{O}_{J}. \end{array}$$

Häufen sich an einem Kohlenstoffatom oder an einem Stickstoff- oder Phosphoratom Substituenten wie z. B. die Halogene allein oder mit Sauerstoff oder mit Alkylen zusammen, so nehmen ziemlich allgemein die optischen Exaltationen zu, und die Depression nimmt ab. Das entgegengesetzte Verhalten findet infolge der Anhäufung besonders dann statt, wenn das Nachbaratom des Zentralatoms stärker substituiert oder mehrfach gebunden ist. Die Anhäufung von Äthergruppen scheint allgemein deprimierend zu wirken. (Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. 5. Nr. 6. 1—139. 1914. Helsingfors. Sep. vom Vf.) J. Meyer.

**A. Karvonen**, *Zur Spektrochemie der halogen- und sauerstoffhaltigen Verbindungen. (Zweite Mitteilung über den Einfluß der Position, bezw. Anhäufung der Substituenten in spektrochemischer Hinsicht.)* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde nochmals die optische Exaltation erzeugende Wrkg. der Anhäufung von Cl und O an einer Reihe von gechlorten Fettsäureestern konstatiert. Entfernen sich die Halogene in der Atomkette voneinander oder von dem Sauerstoffatom, so sinken im allgemeinen die optischen Exaltationen. Die Ester der endständig substituierten Monochlorderivate der Fettsäuren zeigen in den untersuchten Positionsgrenzen etwas optische Depression. Bei den folgenden Kombinationen steigen die optischen Exaltationen in der Richtung der Pfeile:




(Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **10**. Nr. 4. 1—22. 1916. Helsingfors. Sep. v. Vf.) J. Meyer.

**Paul Sabatier** und **A. Mailhe**, *Über katalytische Bildung von Alkylchloriden aus primären Alkoholen.* Leitet man ein Gemenge von Chlorwasserstoff u. Alkoholdampf bei 370—450° über $Al_2O_3$, so erhält man ein Gemisch aus dem entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff und isomeren Alkylchloriden. Die B. der letzteren erfolgt vermutlich primär aus dem Alkohol, da sek. Alkohole, wie *Isopropylalkohol* oder *Cyclohexanol*, die leichter unter Abspaltung von W. in die Äthylenkohlenwasserstoffe übergehen, nur geringe Mengen Chloride liefern. Die B. von sek. u. tert. Chloriden neben den prim. erklärt sich durch eine nachträgliche Spaltung des prim. Chlorids in Äthylenkohlenwasserstoff und HCl (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 238; C. **1905**. II. 750) *Propylalkohol* liefert bei 420° hauptsächlich *Isopropylchlorid* neben geringeren Mengen *Propylchlorid*. Aus *Isobutylalkohol* bei 420° entstehen *Isobutylchlorid* und *tert. Butylchlorid* im Verhältnis 1 : 3. Die aus

*Isoamylalkohol* bei 430° erhaltenen Rk.-Prodd. bestehen neben etwas *Amylen* aus *Isoamylchlorid*, *3-Chlor-2-methylbutan* und *2-Chlor-2-methylbutan* im Verhältnis 1 : 2 : 3. *Önanthylalkohol* liefert bei 420—440° ein Gemenge von *Hepten-1* und *-2,1-Chlorheptan*, einem *sek. Chlorid* vom Kp. 140° und einem *Dihepten*. Läßt man die Rk. bei höchstens 380° vor sich gehen, so nimmt die Menge des Heptens ab, die Menge des primären Chlorids zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 122—25. 21/7.)
RICHTER.

**Julius v. Braun und Georg Kirschbaum**, *α,γ,δ-Tribrompentan aus α,ε-Dibrompentan*. Erwärmt man α,ε-Dibrompentan mit Brom auf dem Wasserbade und trägt in das Gemisch etwas Eisendraht ein, so erhöht man das *α,γ,δ-Dibrompentan*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Würzig riechende Fl.; $Kp._{11}$ 120—124°. Das Tribromid gibt bei der Behandlung mit Magnesium in Ä. und bei nachfolgender Einw. von Kohlensäure auf die GRIGNARDsche Lsg. die von FICHTER und LANGGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2052; C. **97**. II. 838) beschriebene *Hexen-(5)-carbonsäure-(1)*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$, die bei 205—207° siedet und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Bernsteinsäure liefert. — 1,6-Dibromhexan gibt bei der Bromierung in Ggw. von Eisen ein Tribromid, das unter 13 mm bei 130 bis 135° siedet; ob in diesem das 1,5,6-Tribromhexan oder das 1,4,5-Tribromhexan vorliegt, ist nicht ermittelt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1713—16. 27/9. [26/5.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHMIDT.

**H. B. Weiser und G. E. Wightman**, *Darstellung von Tetrachloräthylen*. Die REGNAULTsche Methode der Gewinnung von $C_2Cl_4$ durch Zers. von $CCl_4$ in der Hitze wird genauer untersucht. Mit steigender Temp. nimmt die Zers. zu, um zwischen 1300° und 1400° ein Maximum zu erreichen. Da sich neben dem $C_2Cl_4$ auch $Cl_2$ bildet, so müssen die Rk.-Prodd. schnell gekühlt werden, um eine Rk. zwischen diesen Stoffen zu verhindern. Die Zers. des $CCl_4$ kann mit Erfolg in einer Quarzröhre vorgenommen werden, worauf man die Rk. Prodd. in einem Eisenapp. sammeln kann, vorausgesetzt, daß sie trocken sind und ihre Temp. unter 15° liegt. Die Zers. des $CCl_4$ darf nicht zu weit getrieben werden, damit das gebildete $C_2Cl_4$ nicht die Röhren verstopft und sich in dem übrigbleibenden $CCl_4$ lösen kann. Hexachloräthan kann leicht zu Tetrachloräthylen reduziert werden. (Journ. Physical Chem. **23**. 415—39. Juni.) J. MEYER.

**R. Levaillant und L.-J. Simon**, *Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylschwefelsäure*. Chlorsulfonsäure reagiert mit Methylalkohol unterhalb —5° unter B. von Methylschwefelsäure, die bei der Dest. im Vakuum bei 130—140° größtenteils in $H_2SO_4$ und Dimethylsulfat zerfällt: $2CH_3 \cdot O \cdot SO_3H = H_2SO_4 + (CH_3)_2SO_4$; die Ausbeute an letzterem beträgt mehr als 80%. Läßt man auf Methylschwefelsäure bei 90—100° ein weiteres Mol. Chlorsulfonsäure einwirken, so entsteht *Chlorsulfonsäuremethylester*: $HSO_3Cl + CH_3 \cdot O \cdot SO_3H = CH_3 \cdot O \cdot SO_2Cl + H_2SO_4$. Diese Rk. ist eine Gleichgewichtsrk.; bei Anwendung von 2 Mol. Methylschwefelsäure auf 1 Mol. Chlorsulfonsäure gewinnt man 0,5 Mol. Methylester, bei einem Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 wächst die Ausbeute von 0,4 auf 0,6 Mol. Bei der Dest. gewinnt man einen Teil der Chlorsulfonsäure zurück, während die nicht in Rk. getretene Methylschwefelsäure teils in Dimethylsulfat und $H_2SO_4$ zerfällt, teils bei 90 bis 100° in geringer Menge mit Chlorsulfonsäuremethylester nach folgender Gleichung reagiert: $CH_3 \cdot O \cdot SO_2Cl + CH_3 \cdot O \cdot SO_3H \rightleftharpoons HSO_3Cl + (CH_3)_2SO_4$, die hauptsächlich von rechts nach links verläuft. Durch die komplizierten Gleichgewichtsverhältnisse hat man schließlich ein Gemenge von Schwefelsäure u. Chlorsulfonsäure nebst ihren Methylestern. Die Ausbeute an Chlorsulfonsäuremethylester ist etwa 50% der Theorie. Man dest. ihn im Vakuum ab, behandelt ihn zur

Entfernung von Chlorsulfonsäure mit geschmolzenem NaCl oder mit Eiswasser und dest. erneut. Zu Tränen reizende Fl. F. —70°. Siedet in reinem Zust. unter gewöhnlichem Druck unzers. $Kp._{16}$ 42°; $Kp._{760}$ 134—135°, D.° 1,514, D.$^{15}$ 1,492. Änderung der D. 0,0015 pro Grad. Mischbar mit $CCl_4$, Chlf., PAc. u. Bzl., nicht mischbar mit $H_2SO_4$. $n_D^{17} = 1,414$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 140—43. 21/7.)
RICHTER.

**Julius v. Braun** und **Georg Kirschbaum**, *Mechanismus der Grignardschen Reaktion.* Wie v. BRAUN, HEIDER u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1637; C. **1918**. I. 81) gefunden haben, reagiert das Einwirkungsprod. von Magnesium auf N-$\beta$-Bromäthyl-N-methylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot MgBr$, rein äußerlich mit Aldehyden, wie mit Ketonen in derselben Weise unter Wärmeentwicklung u. Abscheidung eines ätherunl., voluminösen Prod.; bei der Zerlegung geben nun die Reaktionsprod. aus den Aldehyden die erwarteten Oxybasen, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot R$, diejenigen aus den Ketonen aber Methylanilin u. das angewandte Keton. Es wurde nun die Vermutung ausgesprochen, daß vielleicht bei den Ketonen die Umsetzung auf der Stufe der Anlagerung an den Carbonylsauerstoff stehen bleibt (I.), während bei den Aldehyden (II.) hinterher eine intramolekulare Umlagerung unter Herst. einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung (III.) erfolgt:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C : O\!<\!\!\begin{matrix} MgBr \\ [CH_2]_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C : O\!<\!\!\begin{matrix} MgBr \\ [CH_2]_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \cdot MgBr \\ [CH_2]_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Ist die Annahme einer primären Anlagerung des Alkylmagnesiumhalogenids an den Carbonylsauerstoff richtig, dann kann der Unterschied im Reaktionsverlauf zwischen einem Keton und einem Aldehyd nur darauf beruhen, daß die mit dem großen Rest $C_6H_5 \cdot N(CH_3)$— beladene Äthylgruppe sich nicht an das mit zwei Alkylresten besetzte Kohlenstoffatom heranzudrängen vermag, wohl aber dazu noch imstande ist, wenn, wie beim Aldehyd, ein Alkyl durch Wasserstoff ersetzt ist. Demnach muß der Hinderungsgrund wegfallen, die Reaktion also bis zur Phase III. fortschreiten, wenn der Rest $C_6H_5 \cdot N(CH_3)$— weiter wegrückt, die Äthylenkette also verlängert wird. Beim Ersatz von $\beta$-Bromäthylmethylanilin durch N-$\gamma$-Brompropylmethylanilin werden in der Tat sowohl mit Aldehyden, wie mit Ketonen Oxybasen als Endprodd. erhalten; Methylpropylanilin tritt unter den Reaktionsprodd. bei den Aldehyden gar nicht, bei den Ketonen nur in untergeordneter Menge auf. Wahrscheinlich werden sich auch bei stickstofffreien, mehr oder weniger verzweigten Halogenalkylen ähnliche Verhältnisse beobachten lassen; die konstitutionellen Bedingungen hierfür müssen erst noch durch den Vers. ermittelt werden. Eine rein formale Analogie des Baues stickstofffreier u. stickstoffhaltiger Halogenalkyle genügt nicht für das Zustandekommen der Erscheinung; das dem $\beta$-Bromäthylmethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, formal analoge $\gamma$-Phenyl-n.-butylbromid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, ist noch imstande, mit Magnesium und Ketonen glatt tertiäre Alkohole zu bilden.

Ganz ähnlich wie das früher beschriebene N-$\beta$-Bromäthylmethylanilin verhält sich das $\beta$-Chloräthylmethylanilin. Die Umsetzung der Chlorverb. mit Mg verläuft recht träge, kann aber durch Zusatz von einigen Tropfen einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. in flotten Gang gebracht werden und geht dann in normaler Weise zu Ende. Mit Ketonen erhält man, wie bei der Bromverb., Methyläthylanilin neben dem angewandten Keton, mit Aldehyden werden Oxybasen gebildet. — *N-Methyl-N-$\delta$-oxyisoacetylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Entsteht neben N,N' Diphenyl-N,N'-dimethylhexamethylendiamin, wenn man zu einer aus Chlor- oder Brompropylmethylanilin und Magnesium gebildeten

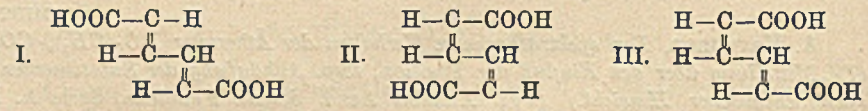
äth. Lsg. Isovaleraldehyd gibt u. das Reaktionsprod. mit verd. Säure zers. Zähe, fast geruchlose Fl.; Kp.$_{12}$ 154—156°. — *$PtCl_4$-Salz.* F. 210° (Zers.); kaum l. in w. W. — *Pikrat.* Gelbe Blättchen aus A.; F. 161°. — *N-Methyl-N-δ-oxyisohexylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Entsteht neben *N-Methyl-N-propylanilin* (Kp. 225°), wenn man N γ Brompropyl-N-methylanilin mit Mg u. Aceton in Ä. umsetzt und das Reaktionsprod. mit Säuren zers. Sehr zähe Fl.; Kp.$_{13}$ 164 bis 170°. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{26}H_{44}O_2N_2Cl_6Pt$. Gelbroter Nd.; färbt sich bei 185° dunkel; schm. bei 193°; wird beim Kochen mit Wasser zers. — *Verbindung* $C_{16}H_{25}ON$ = $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$. Aus N-γ-Brompropyl-N-methylanilin, Mg und Cyclohexanon. Sehr zähe Fl., destilliert zwischen 170 und 215°, wie es scheint, unter geringer Wasserabspaltung. — Das *γ-Phenyl-n-butylbromid* (vgl. v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1266; C. **1913**. I. 1918) wird erhalten, wenn man aus Acetophenon Zink und Bromessigester die β-Methylzimtsäure darstellt, diese hydriert, den Ester der β-Methylhydrozimtsäure mit Natrium zum Alkohol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ reduziert und in diesem das Hydroxyl durch Brom ersetzt. — *Alkohol* $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2$. Neben Sekundärbutylbenzol u. β,η-Diphenyl-n-octan aus γ-Phenyl-n-butylbromid, Magnesium und Aceton. Sehr zähe Fl.; Kp.$_{11}$ 135°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1725—30. 27/9. [19/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) SCHMIDT.

**A. Karvonen**, *Das spektrochemische Verhalten der Ätherester $RO \cdot (CH_2)_n \cdot CO_2R$. (IV. Mitteilung über den Einfluß der Position, resp. Anhäufung der Substituenten in spektrochemischer Hinsicht.)* (Vgl. Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **10**. Nr. 5; folgendes Ref.) Es werden die *Kohlensäuredimethyl-* und *-äthylester*, der *Methoxylessigsäuremethylester*, der *Äthoxylessigsäureäthylester*, der *Propoxylessigsäurepropylester*, *β-Methoxylpropionsäuremethylester*, *β-Äthoxylpropionsäureäthylester*, *β-Propoxylpropionsäurepropylester*, *α-Methoxylpropionsäuremethylester und α-Äthoxylpropionsäureäthylester* spektrochemisch untersucht. Wird in den niedrigeren Fettsäureestern ein H-Atom des Säureradikals gegen eine Alkoxylgruppe ausgetauscht, so sinken die optischen Werte. Nimmt der gegenseitige Abstand des Äthersauerstoffs und der Carbonylgruppe bei den alkoxylierten Fettsäureestern zu, so nehmen die optischen Depressionen ab. (Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **10**. Nr. 6. 1—14. 1916. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Helsingfors. Sep. v. Vf.) J. MEYER.

**A. Karvonen**, *Das spektrochemische Verhalten der Ester der normalen Säuren der Oxalsäureserie. (III. Mitteilung über den Einfluß der Position, resp. Anhäufung der Substituenten in spektrochemischer Hinsicht.)* (Vgl. Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **10**. Nr. 4; C. **1919**. III. 804.) Die optische Unters. der Methyl- und Äthylester der Oxalsäurereihe ergab, daß die optischen Exaltationen regelmäßig bis zu den Bernsteinsäureestern sinken, wenn sich die Carboxyalkylgruppen in diesen Estern voneinander entfernen. Die Ester der Oxalsäure exaltieren etwas optisch, diejenigen der Malonsäure sind normal, und die folgenden Ester zeigen etwas Depression, jedoch mit einer schwachen Neigung zur Erhöhung der Refraktion gegen die höheren Glieder. Die Kork- und Sebacinsäureester zeigen gegenüber den anderen Estern der Oxalsäurereihe keine Sonderstellung. (Annales Acad. Scient. Fennicae. Serie A. **10**. Nr. 5. 1—20. 1916. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule Helsingfors. Sep. v. Vf.) J. MEYER.

**Robert Behrend** und **George Heyer**, *Über die Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure.* Für die *Muconsäure* sind drei Konstitutionsformeln (I.—III.) möglich, die man als fumaroide, maleinoide und gemischte bezeichnen

kann. Nach den Erfahrungen, die KEKULÉ und ANSCHÜTZ bei der Oxydation der Fumar- u. Maleinsäure gemacht haben, mußte bei der Oxydation der Muconsäure, wenn eine Spaltung an einer der Doppelbindungen stattfindet, entweder Traubensäure oder Mesoweinsäure oder ein Gemisch beider neben Oxalsäure entstehen. Falls die Oxydation unter Abspaltung von 2 Mol. $CO_2$ u. Erhaltung der 4 mittleren C-Atome verliefe, wäre in allen Fällen ein Gemisch der beiden inaktiven Weinsäuren zu erwarten. Das Verf. ergab nun, daß nur *Traubensäure* entsteht. Diese Tatsache spricht für die Formel I. der Muconsäure und macht es wahrscheinlich, daß die Oxydation zunächst unter Abspaltung von Oxalsäure und nicht von $CO_2$ verläuft. Wird die Kette nicht gesprengt, so muß eine oder mehrere der 10 isomeren Tetraoxyadipinsäuren entstehen. Von diesen Säuren konnte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur nur die *Schleimsäure* in äußerst geringer Menge festgestellt werden; als Hauptprodd. entstanden außer Traubensäure Oxalsäure, Ameisensäure und $CO_2$, sowie einige andere Säuren, die aber sicher keine Tetraoxyadipinsäuren sind. Wenn man die Muconsäure mit Natriumchlorat bei Ggw. von Osmiumtetroxyd oxydiert, entsteht in verhältnismäßig guter Ausbeute *Schleimsäure* und daneben in kleinerer Menge die nach der Theorie wahrscheinliche *Idozuckersäure*. Die Richtigkeit der fumaroiden Formel der Muconsäure wird also durch diese Verss. bestätigt. Außerdem bedeutet diese Darst. der Schleimsäure einen geraden Weg zur Synthese der Zucker der Galaktosegruppe.



*Muconsäure* liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Traubensäure* und kleine Mengen Schleimsäure neben Oxalsäure, Ameisensäure, $CO_2$ und einigen anderen Prodd. *Muconsäure* liefert bei der Oxydation mit Natriumchlorat bei Ggw. von etwas Osmiumsäure u. Eg. bis zu 36,5% der berechneten Menge *Schleimsäure*, $C_6H_{10}O_8$, vom F. 223—224° (bei langsamem Erhitzen 214°) und etwa 2% der berechneten Menge *r-Idozuckersäure*. — *Schleimsäurediäthylester*. Dünne Blättchen aus A., Prismen aus W., Rhomboeder aus A. oder W., F. 163—164°. — *r-Idozuckersäure*. Cu-Salz, $CuC_6H_8O_8, 2H_2O$. Bläuliche, mkr. Würfel oder Säulen. Färbt sich bei 120° unter Wasserverlust tiefblau. — *Phenylhydrazid* der r-Idozuckersäure, $C_{18}H_{22}O_6N_4$. Gelblichweißes Krystallpulver aus Phenylhydrazin, F. 217—218° unter Zers. unl. in W., A. und Ä. (LIEBIGS Ann. **418**. 294—316. 15/7. [18/2.] Hannover, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

E. Votoček, *Oximierung der Rhodeose und der Fucose*. Der Vf. hat die Rhodeose u. das Antilogon, TOLLENS' Fucose, in die zugehörigen Oxime übergeführt, um diese nach der WOHLschen Methode zu den niedrigen Homologen der Ausgangszucker, der Rhodeotetrose u. Fucotetrose, abzubauen. Das *Oxim der Rhodeose* war ganz weiß u. schmolz nach Umkrystallisieren aus sd. A. bei 188—189°. Das *Oxim der Fucose* war krystallinisch, weiß und schmolz ebenfalls bei raschem Erwärmen bei 188—189°. Das Oxim der Isorhodeose ließ sich auf demselben Wege nicht darstellen. Daraus folgt, daß das Verhalten der Isorhodeose sich scharf von dem der anderen Methylpentosen, insbesondere der Rhamnose, Rhodeose u. Fucose, unterscheidet. — *Acetylierung der Oxime* mittels Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. In beiden Fällen resultierte ein zwischen 177—178° schmelzendes Reaktionsprod., das die Eigenschaften eines Acetylnitrils aufwies, d. h. beim Kochen mit 20%iger Kalilauge ev. beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlsg. Blausäure abspaltete. Bei der Acetylierung des Rhodeoseoxims iso-

lierte der Vf. außerdem ein zwischen 115—116° schmelzendes Nebenprod., welches keinen Cyanwasserstoff abspaltete, sondern die Silbernitratlsg. nur reduzierte. Die Beschreibung der Prodd. behält sich der Vf. vor. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **43**. 572—74. Aug. Versuchsstation f. Zuckerindustrie. Prag.) BLOCH.

**E. Votoček** und **C. Krauz**, *Oxydation des Mannits mit nitrosen Dämpfen.* Die bisher benutzten chemischen Mittel zur Oxydation der Zucker ergaben ein Gemisch von Zuckern, deren Trennung nicht leicht ist. Die Vff. versuchten nun ein Gemisch von Stickstoffmono- u. -dioxyd, welches bei der Zers. von Nitraten mit Schwefelsäure entsteht. Als Ausgangsmaterial benutzten sie *Mannit.* Bei der Oxydation wirkt eine kleine Menge Ferrosalz als Katalysator. Die Rk. verläuft ziemlich langsam, nach 24std. Einleiten der Gase und Stehenlassen über Nacht wurden nur 29% Zucker oxydiert. Die gebildeten reduzierenden Zucker wurden mittels der SSELIVANOWschen Farbenrk., der Phenylhydrazin- und Methylphenylhydrazinprobe ermittelt. Die erstere ergab ein positives Resultat, wonach eine Ketose (Fructose) vorliegt. Bei der Einw. des Phenylhydrazinacetats scheidet sich bereits in der Kälte ein krystallinisches Produkt ab, welches sich als ein Gemenge vom Phenylhydrazon der *Mannose* u. Osazon der Fructose oder Mannose erwies. Beim Kochen desselben mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat resultiert das Osazon der Mannose (= Osazon der Fructose) mit dem F. 209—210°. Ein anderes, nach Waschen u. Umkrystallisieren aus 60%ig. A. graulich gefärbtes Prod. schmolz bei 198—201°. Mit Methylphenylhydrazin wurde das bei 175—178° schmelzende krystallinische Methylphenylhydrazon der Mannose erhalten. Die Mutterlauge lieferte mit überschüssigem Methylphenylhydrazin bei gewöhnlicher Temp. nur ein gallertartiges Osazon, welches nach Verreiben mit 96%ig. A. und Umkrystallisieren aus A. derselben Stärke das goldgelbe Methylphenylosazon der Fructose (F. 150—155°) ergab. Dieses Osazon ist identisch mit dem Mannosederivat, u. da sich dasselbe schon in der Kälte gebildet hat, muß seine Muttersubstanz Fructose gewesen sein.

Die *nitrosen Dämpfe oxydieren Mannit* in wss. Lsg., also zunächst *zu einem Gemenge* eines aldehydischen (*Mannose*) und eines ketonischen (*Fructose*) Zuckers. Es ist nicht sicher, aber sehr wahrscheinlich, daß dies allgemein für die alkoholischen Zuckerarten gilt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **43**. 577—80. Aug. Versuchsstation f. Zuckerindustrie. Prag.) BLOCH.

**R. Fosse**, *Der Mechanismus der künstlichen Bildung von Harnstoff durch Oxydation und die Synthese der natürlichen Stoffe bei den Pflanzen.* (C. r. soc. de biologie **82**. 749—51. 14/6. Réun. biol. de Lille. — C. **1919**. III. 602.) RIESSER.

**Robert Behrend** und **Hans Odenwald**, *Über die Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide.* Die Einw. von Brom und Alkali auf Säureamide führt nach HOFMANN zu gebromten Säureamiden (I.), welche mit mehr Alkali zunächst in Alkalisalze und beim Erwärmen in Isocyanate übergehen (II.). Bei Anwesenheit von überschüssigem Amid tritt dieses mit dem Isocyanat zu Alkylacylharnstoff zusammen (III.), während überschüssiges Kalium das Isocyanat in Amin (IV.) überführt.

$$\text{I. } CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + Br_2 + KOH = CH_3\cdot CO\cdot NHBr + KBr + H_2O,$$
$$\text{II. } CH_3\cdot CO\cdot NHBr + KOH = CH_3\cdot CO\cdot NKBr + H_2O = CH_3\cdot N:CO + KBr + H_2O,$$
$$\text{III. } CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + CH_3\cdot N:CO = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3,$$
$$\text{IV. } CH_3\cdot N:CO + 2KOH = CH_3\cdot NH_2 + K_2CO_3.$$

Die Vff. haben nun kürzlich (LIEBIGS Ann. **416**. 228; C. **1919**. I. 227) gezeigt,

daß man sicher gute Ausbeuten an *Methylacetylharnstoff* erhält, wenn man einen Überschuß von 10% Brom anwendet und dafür sorgt, daß die Lsg. während der Rk. nicht alkalisch wird. Schon bei 20% Alkaliüberschuß wird die Ausbeute gleich Null. Da nach der Rk. zugesetztes Alkali die Ausbeute nur entsprechend der eintretenden Verseifung des Methylacetylharnstoffs zu Methylharnstoff herabsetzt, so muß die Rk. von vornherein in alkal. Lsg. in ganz anderer Richtung verlaufen als in saurer, und es wurden daher Verss. angestellt, näheres darüber zu ermitteln.

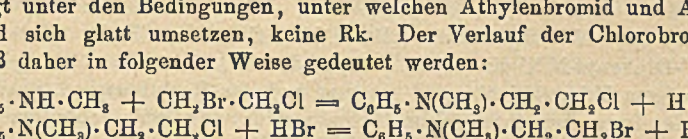
Nach diesen Verss., die im Original genau beschrieben sind, scheint sich in alkal. Lsg. das Methylisocyanat garnicht oder doch langsamer als in saurer mit Acetamid zu Methylacetylharnstoff zu vereinigen, und statt dessen unter B. von $CO_2$ und Methylamin zers. zu werden. Das Methylamin scheint dann leichter als das Acetamid von Hypobromit angegriffen oder gar von Acetbromamid bromiert zu werden. Dann bleibt aber das Auftreten von Methylacetylharnstoff bei Anwendung gewisser Brommengen unerklärlich. Bei Verwendung der 3—4-fachen Menge Brom wird das Acetamid in der Tat vollständig zers., aber auffälliger Weise blieben die Mengen $CO_2$ und Methylamin fast ganz unverändert. Es müssen also noch andere Prodd. entstehen, die sich bisher der Beobachtung entzogen haben, und bei deren B. kein $CO_2$ abgespalten wird. Da die Ermittlung dieser Produkte Schwierigkeiten bot, wurden einige Verss. angestellt, aus Isovaleramid leichter faßbare Substanzen zu erhalten, doch konnte eine Aufklärung vorläufig nicht erzielt werden.

Bei der Einw. von Brom und Kalium auf Gemischen zweier Säureamide entstehen gemischte Acylalkylharnstoffe. Bei der Einw. auf ein Gemisch von Acetamid und Isovaleramid entstehen, unabhängig von der Reihenfolge des Zusammenbringens der Stoffe, in etwa gleichen Mengen hauptsächlich *Isobutylisovalerylharnstoff* und *Isobutylacetylharnstoff*, kleine Mengen *Methylacetylharnstoff*, aber kein Methylisovalerylharnstoff. Ganz analog verhalten sich Gemische von Acetamid mit Isobutylamid und von Acetamid mit Propionamid. Zur praktischen Darst. der gemischten Acylalkylharnstoffe ist die Methode wenig geeignet, weil die Trennung der verschiedenen Stoffe schwierig ist.

*Isobutylisovalerylharnstoff*. Aus Isovaleramid mit Brom und Kalilauge. Krystalle aus A., F. 100—104°. — *Isobutylacetylharnstoff*, $C_7H_{14}O_2N_2$. Aus einem Gemisch von Acetamid und Isovaleramid mit Brom und Kalilauge. Sechsseitige Blättchen, F. 109—114°, ll. in A. und Ä., wl. in k. W. — *Äthylpropionylharnstoff*. Aus Propionamid mit Brom und Kalilauge, F. 97—100°. — *Äthylacetylharnstoff*, $C_5H_{10}O_2N_2$. Aus einem Gemisch von Acetamid und Propionamid mit Brom und Kalilauge. Krystalldrusen, ll. in k. W., zwl in A., wl. in Ä. — *Isopropylisobutyrylharnstoff*. Aus Isobutyramid mit Brom und Kalilauge. Krystalle aus verd. A., F. 82—86°. — *Isopropylacetylharnstoff*, $C_6H_{12}O_2N_2$. Aus einem Gemisch von Acetamid und Isobutyramid mit Brom und Kalilauge. Krystalle vom F. 68—72°, wl. in k. W., ll. in A. u. Ä. (LIEBIGS Ann. **418**. 316—41. 15/7. [28/2.] Hannover, Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**Julius v. Braun** und **Georg Kirschbaum**, *Halogenalkylierte aromatische Amine*. (IV. Mitteilung.) (III. Mitteilung s. v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 737; C. **1918**. II. 12.) Verss., aus N-Methylanilin u. überschüssigem Trimethylenbromid das $\gamma$-Brompropylmethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, darzustellen, führten zunächst nicht zum gewünschten Ziele, da aus dem bei dieser Rk. erhaltenen bromhaltigen, ätherl. Amin, das zweifellos die gesuchte Verb. enthält, diese durch fraktionierte Dest., selbst im Hochvakuum, nicht isoliert werden kann. Wie früher gezeigt worden ist, entsteht bei der Einw. von Äthylenchlorobromid auf Methylanilin ein Gemisch von $\beta$-Chloräthylmethylanilin und $\beta$-Brom-

äthylmethylanilin. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, daß dem Äthylenchlorobromid gegenüber die Geschwindigkeit, mit der das sekundäre Wasserstoffatom am Stickstoff sich mit dem Chlor umsetzt, nicht viel geringer als die Umsetzungsgeschwindigkeit mit dem Brom sei. Diese Deutung ist aber falsch, denn Äthylenchlorid zeigt unter den Bedingungen, unter welchen Äthylenbromid und Äthylenchlorobromid sich glatt umsetzen, keine Rk. Der Verlauf der Chlorobromidumsetzung muß daher in folgender Weise gedeutet werden:



$$\text{I. } C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3 + CH_2Br\cdot CH_2Cl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl + HBr,$$
$$\text{II. } C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl + HBr = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br + HCl$$
$$\text{und: } C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br + HCl = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl + HBr,$$

d. h. das endständige Halogenatom wird offenbar leicht durch ein anderes Halogenatom bei der Einw. der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure verdrängt. Dies ist tatsächlich der Fall. $\beta$-Bromäthylmethylanilin wird beim Erwärmen mit wss. Salzsäure in die entsprechende Chlorverb. umgewandelt, diese durch Bromwasserstoff quantitativ wieder in die Bromverb. zurückgeführt, u. ähnlich mit Jodwasserstoff die Jodverb. dargestellt. Durch die Unters. des Chloräthylenmethylanilins ist festgestellt, daß es haltbarer als das Bromprod. ist und auch mit Methylanilin träger reagiert; damit war auch die Darstellungsmöglichkeit für das Propylhomologe gegeben. Wird in dem oben erwähnten basischen Umsetzungsprod. aus Trimethylenbromid und Methylanilin, ohne daß man es destilliert, mit Hilfe von Salzsäure das Brom durch Chlor ersetzt, so läßt sich die gechlorte Base ohne störende Alkylierungserscheinungen herausfraktionieren. In der gechlorten Base kann das Chlor durch Brom ersetzt und so das Brompropylmethylanilin gewonnen werden. Für synthetische Verss. wird man im allgemeinen die gechlorte Base benutzen können. Zu bemerken ist, daß die $\gamma$-halogenierten Propylmethylaniline im Gegensatz zu dem $\beta$-Bromäthylmethylanilin, das bei der Einw. von Aluminiumchlorid N-Methyldihydroindol gibt, bei dieser Rk. nicht unter Ringschluß reagieren.

*N-$\beta$-Chloräthyl-N-methylanilin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Aus $\beta$-Bromäthylmethylanilin und konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade. Ganz schwach gelbliche Flüssigkeit, deren Farbe sich beim Stehen vertieft; $Kp._{18}$ 134°. — *Pikrat*. Gelbe Krystalle aus A.; F. 107°. — *Jodmethylat*. Blättchen aus A.; F. 125°. — *p-Nitrosoverbindung*, $ON\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Durch Nitrosieren der Base in salzsaurer Lsg. Smaragdgrüne Blättchen aus A. + PAe.; F. 69°. — *N-$\beta$-Chloräthyl-N-methyl-p-nitranilin*, $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Aus der Nitrosoverb. in schwefelsaurer Lsg. durch Permanganat. Grünlichbraunes Krystallpulver aus A.; F. 90°. — *p-Aminoderivat*, $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Aus der p-Nitrosoverb. durch $SnCl_2$. Öl; zeigt die Farbenrkk. des asymm. Dimethyl-p-phenylendiamins. — *Acetylverb.*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A. + Ä.; F. 131°; sll. in A., swl. in Ä. — Zur Darst. des Chloräthylmethylanilins ist die Isolierung des Bromäthylmethylanilins nicht erforderlich. Man erhält die gechlorte Base bequemer, wenn man Methylanilin mit Äthylenbromid umsetzt, das Reaktionsgemisch schwach sauer macht, das überschüssige Äthylenbromid ausäthert, die basischen Prodd. aus der sauren Lsg. durch Alkali in Freiheit setzt, mit Ä. aufnimmt, das Lösungsmittel verjagt und den Rückstand mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. — *N-$\beta$-Benzoyloxäthyl-N-methylanilin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Chloräthylmethylanilin und benzoesaurem Na bei 150°. Krystalle; F. 48—49°. — *Pikrat*, F. 164°. — *$\beta$-Phenylmethylaminoäthylmalonsäureäthylester*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Aus Chloräthylmethylanilin, Malonester und Natriumäthylat in A. auf dem Wasserbade. Dickes, fast farbloses Öl; siedet im Vakuum der Quecksilberluftpumpe um 190°. — *N-$\beta$-Bromäthyl-N-methylanilin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot$

$CH_3 \cdot CH_2Br$. Aus Chloräthylmethylanilin und konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. — *N-β-Jodäthyl-N-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Aus Chloräthylmethylanilin u. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Krystalle aus Ä.; F. 43—44°; $K._{11}$ 140°; zers. sich beim Stehen. — $C_9H_{12}NJ \cdot HJ$. Krystalle aus W. oder aus A. + Ä.; F. 139°; swl. in W. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln; F. 133°. — *N-γ-Chlorpropyl-N-methylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Entsteht neben dem N,N'-Diphenyl-N,N'-dimethyltrimethylendiamin, wenn man Methylanilin mit überschüssigem Trimethylenbromid umsetzt und das Reaktionsprod. nach der Entfernung des unverbrauchten Trimethylenbromids mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Sehr hellgelb gefärbtes Öl, das beim Stehen dunkler wird; $Kp._{13}$ 140—144°. — *$PtCl_4$-Salz*. Rote Krystalle; F. 154—156°. — *Pikrat*. Krystalle; F. 113°. — *Jodmethylat*. Krystalle aus A.; F. 107—108°. — *N,N'-Diphenyl-N,N-dimethylhexamethylendiamin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus Chlorpropylmethylanilin durch Natrium. Öl. — *Pikrat*, $C_{20}H_{28}N_2, C_6H_3O_7N_3$. F. 82°; kaum l. in A. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$. Beim Erwärmen von Chlorpropylmethylanilin mit alkoh. Trimethylamin. Öl. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{13}H_{24}N_2 \cdot Cl_6Pt$. Krystallpulver; schwärzt sich von 200° an; schm. bei 211°. — *Nγ-Brompropylmethylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus Chlorpropylmethylanilin und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Öl; $Kp._{0,01}$ 117—121°; $Kp._{12}$ 150 bis 155° (unter geringer Zers.). — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{20}H_{30}N_2Br_2Cl_6Pt$. F. 132°; wl. in W. — *Pikrat*. Gelbe Krystalle aus A.; F. 94—95°. — *Jodmethylat*. Dickes Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1716—24. 27/9. [26/5.] Berlin, Chem. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHMIDT.

**Jacob Meisenheimer**, *Über eine eigenartige Umlagerung des Methylallylanilin-N-oxyds*. Methylallylanilin wird durch Wasserstoffsuperoxyd nur langsam und unvollständig zu Methylallylanilin-N-oxyd oxydiert. Läßt man auf das Amin neutralisierte CAROsche Säure einwirken, so erhält man eine Lsg., aus der durch Natronlauge in der Kälte langsam, in der Wärme rasch eine Verb. von der Zus. des Oxyds abgeschieden wird; indes zeigt diese Substanz durchaus nicht die Eigenschaften eines Aminoxyds, sie ist in W. u. in verd. Säuren unl., mit Wasserdampf flüchtig und unter vermindertem Druck destillierbar. Es ist zu vermuten, daß das Methylallylanilin durch die CAROsche Säure zunächst in Methyläthylanilin-N-oxyd übergeführt wird, daß das Oxyd dann durch Natronlauge in eine isomere Verb. umgelagert wird. Daß diese Annahme zutrifft, wird durch die Verwendung von Benzopersäure an Stelle von CAROscher Säure bewiesen. Methylallylanilin wird durch Benzopersäure in Bzl. glatt oxydiert. Auf Zusatz von Pikrinsäure scheidet sich dann das *Methylallylphenylhydroxylammoniumpikrat*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_3H_5)(OH) \cdot N\,O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, aus. Dieses liefert mit Salzsäure das sehr leicht l. Hydrochlorid, aus welchem man durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge das Amin-N-oxyd als eine in W. ll., zersetzliche Substanz erhält. Bei längerer Einw. der Natronlauge oder beim Erwärmen mit ihr geht das Oxyd in die bei der Oxydation mit CAROscher Säure u. nachfolgender Behandlung mit Natronlauge erhaltene Verb. über. Diese nimmt bei der Reduktion nach SKITA 2 Atome Wasserstoff auf. Zinkstaub u. Eg spalten sie in Monomethylanilin u. Allylalkohol. In k. konz. Salzsäure löst sie sich zunächst unverändert. Läßt man längere Zeit mit diesem Reagens stehen oder erwärmt gelinde, so erfolgt Spaltung unter B. von Monomethylanilin, von p- und wahrscheinlich auch o-Chlormonomethylanilin und von Acrolein. Auf Grund dieser Eigenschaften ist die Verb. $C_{10}H_{13}ON$, in der das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nicht nachzuweisen ist, als das *N Methyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, aufzufassen. Die Hydrolyse dieser Verb. mit Schwefelsäure sollte entsprechend der mit Salzsäure Methyl-

aminophenol liefern; diese Spaltung wurde am Reduktionsprodukt ausgeführt; *N-Methyl-O propyl-N-phenylhydroxylamin* zerfält beim Kochen mit 30%ig. Schwefelsäure zum Teil in p-Methylaminophenol u. Allylalkohol, zum Teil in Methylanilin und Propionaldehyd.

*Methylallylanilin-N-oxyd.* Eine Lsg. dieser Verb. wird beim Eintragen von Methylallylanilin in eine Bzl.-Lsg. von Benzopersäure erhalten. Auf Zusatz von Pikrinsäure in Bzl. fällt das Pikrat aus. — *Pikrat*, $C_{16}H_{16}O_8N_4$. Gelbe Krystalle aus A.; F. 121° (Zers.). — *N-Methyl-O allyl-N-phenylhydroxylamin.* Man oxydiert Methylallylanilin mit Benzopersäure in Bzl., schüttelt die Bzl.-Lsg. mit 10%ig. Salzsäure aus, macht die salzsaure Lsg. mit Natronlauge alkal. und leitet Wasserdampf durch die Lsg., oder man oxydiert Methylallylanilin mit CAROscher Säure, wobei die Mischung schwach sauer und die Temp. zwischen 30 und 35° gehalten wird, entfernt durch Ausäthern Verunreinigungen, macht die schwefelsaure Lsg. mit Natronlauge alkal. u. leitet Wasserdampf ein. Fast farblose Fl.; $Kp._{14-16}$ 97°; läßt sich in zugeschmolzenen Röhren unverändert aufbewahren, färbt sich im offenen Gefäß gelb, ohne größere Zers. zu erleiden. Ist in verd. Salzsäure und Schwefelsäure unl. Färbt sich mit verd. Salpetersäure braun. Wird von konz. Salpetersäure zers. — Kocht man das Methylallylphenylhydroxylamin mit verd. Salzsäure, so entstehen Acrolein, Monomethylanilin, p-Chlormonomethylanilin und geringe Mengen einer Base, vermutlich o-Chlormethylanilin, deren Pikrat aus Bzl. in gelbgrünen Nadeln krystallisiert u. bei 133° schm. — *Monomethylanilin. Pikrat*, $C_{13}H_{12}O_7N_4$. Rotstichig gelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 144,5°. — *p-Chlormonomethylanilin. Pikrat*, $C_{13}H_{11}O_7N_4Cl$. Grünstichig gelbe Krystalle aus Methylalkohol; F. 153°; ll. in h. Methylalkohol, A., Bzl. — Reduziert man Methylallylphenylhydroxylamin in Eg. mit Zinkstaub, so erhält man Monomethylanilin und Essigsäureallylester. Der aus dem Essigsäureallylester durch Kochen mit Natronlauge gewonnene Allylalkohol wird zweckmäßig durch seinen p-Nitrobenzoesäureester identifiziert. — *p-Nitrobenzoesäureallylester*, $C_{10}H_9O_4N$. Aus Allylalkohol und p-Nitrobenzoylchlorid in Ä. auf dem Wasserbade. Krystalle aus Methylalkohol; F. 28°. — *N-Methyl-O propyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{10}H_{15}ON$. Aus dem N-Methyl-O-allyl-N-phenylhydroxylamin in Eg. mittels Wasserstoffs in Ggw. von kolloidaler Platinlsg. Fast farbloses Öl; $Kp._{12}$ 92—94°; unl. in W. und in verd. Säuren; ll. in k. konz. Salzsäure. Ist im zugeschmolzenen Rohr haltbar. Wird beim Kochen mit 30%ig. Schwefelsäure unter B. von Propionaldehyd, Monomethylanilin und p-Methylaminophenol gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1667—77. 27/9. [5/8.] Greifswald, Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**V. Grignard** und **G. Rivat**, *Über additionelle Verbindungen aus Halogenwasserstoffsäuren und Diphenylarsinsäure.* $2(C_6H_5)_2AsO \cdot OH + HCl$. Durch Auflösen von Diphenylarsinsäure in überschüssiger HCl (D. 1,17) + 2 Vol. W. in der Wärme. F. 111—111,5° (im geschlossenen Rohr). Monokline Krystalle, zl. in Chlf., wl. in Bzl. u. Ä. Zerfällt durch Wärme oder w. W. in die Komponenten. — $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH + HCl$. Durch Auflösen von Diphenylarsinsäure in HCl (D. 1,17). Monokline Prismen mit rhombischer Basis, schm. im geschlossenen Rohr bei 134°. Zerfällt durch Wärme oder w. W. in die Komponenten. Durch kurzes Erhitzen dieser Verb. mit 1 Mol. Diphenylarsinsäure in Chlf. entsteht die zuerst beschriebene Verb., die wiederum durch Auflösen in w. konz. HCl die zweite Verb. vom F. 134° liefert. — $2(C_6H_5)_2AsO \cdot OH + HBr$. Durch Auflösen der Säure in HBr (D. 1,38) + 1—3 Vol. W. Monokline Krystalle, schm. im geschlossenen Rohr bei 119,5—120°, l. in Chlf., swl. in Ä. Wird durch W. gespalten. — Mit unverdünnter HBr entsteht $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH + HBr$. Monokline Krystalle, schm. im geschlossenen Rohr unter geringer Zers. bei 126—126,5°. Weniger l. in Chlf. als die vorhergehenden

Verbb. Die HBr.Verbb. sind weniger beständig als die HCl-Verbb. HJ gibt analoge, sehr unbeständige Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 126—29. 21/7.) Richter.

**Sir Prafulla Chandra Rây** und **Prafulla Chandra Guha**, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit den Alkyljodiden.* Teil V. *Verbindungen mit Schwefelketten.* (Fortsetzung.) (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London **115**. 261; C. **1919**. III. 636.) Bei der Einw. von $Hg(NO_3)_2$ auf *2,5-Dithiol-1,3,4-thiodiazol* (I.) entsteht nicht das einfache Dimercaptiddinitrit, weil das frei werdende $N_2O_3$ das Dimercaptan zu Disulfiden oxydiert; da ferner aus den entstehenden Dimercurimercaptidnitriten noch $N_2O_3$ austritt, so werden Sulfoxyverbb. der allgemeinen Formel $(C_2N_2S_3)_xHg_2O$ erhalten, wobei x = 2, 3, 4 oder 6 ist. Die Größe von x ist vielleicht von der Konzentration der einwirkenden Stoffe abhängig. Die Zus. der Sulfoxyverbb. wird durch ihr Verhalten gegen Alkyljodid bewiesen; bei dieser Rk. wird O durch 2 J ersetzt, während alle S in Sulfoniumgruppen verwandelt werden; daneben wird in der Regel ein Thiodiazolkern durch Addition von RJ in II übergeführt; nur durch $CH_3J$ können alle Kerne in III. verwandelt werden.

I. $HS\cdot C:N\cdot N:C\cdot SH$ (S)  II. $\cdot S\cdot CR\cdot N:N\cdot CR\cdot S\cdot$ (S)  III. $\cdot S\cdot C(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot S\cdot$ (S)

IV. $KS\cdot C:N\cdot N:C\cdot S\cdot HgNO_2$ (S)  V. $S\cdot C_2N_2S\cdot S_2\cdot C_2N_2S\cdot S$ (Hg—O—Hg)

VI. $JHg\cdot S(CH_3)J\cdot C:N\cdot N:C\cdot S(CH_3)J\cdot S(CH_3)J\cdot C(CH_3)\cdot N:N\cdot C(CH_3)\cdot S(CH_3)J\cdot HgJ$ (S, S)

VII. $JHg[\cdot S(CH_3)J\cdot C:N\cdot N:C\cdot S(CH_3)J\cdot]_2 S(CH_3)J\cdot C(CH_3)\cdot N:N\cdot C(CH_3)\cdot S(CH_3)J\cdot HgJ$ (S, S)

VIII. $[\cdot S(CH_3)J\cdot C(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot S(CH_3)J\cdot]_3 Hg_2J_2$ (S)

IX. $JHg\cdot[\cdot S(C_2H_5)J\cdot C:N\cdot N:C\cdot S(C_2H_5)J\cdot]_5 S(C_2H_5)J\cdot C(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C(C_2H_5)\cdot S(C_2H_5)J\cdot HgJ$ (S, S)

Experimentelles. Die beschriebenen Verbb. werden durch Eintropfen verd., alkoh. Lsgg. von 2,5-Dithiol-1,3,4-thiodiazol in eine Lsg. von Mercurinitrit unter starkem Umrühren, wobei das Nitrit immer im Überschuß war, dargestellt; die gelblichen Ndd. wurden mit W. gewaschen und im Vakuum getrocknet. — *Verb.* $C_2O_2N_3S_3HgK$ (IV.), aus dem K-Salz des 2,5-Dithiol-1,3,4-thiodiazol in W. und $HgNO_3$, Nd. mit $12H_2O$. — *Verb.* $C_4ON_4S_6Hg_2 = (C_2N_2S_3)_2Hg_2O$ (V.), Nd. mit $3H_2O$. — *Verb.* $C_6ON_6S_9Hg_2 = (C_2N_2S_3)_3Hg_2O$, Nd. mit 8, 5 oder $2H_2O$. — *Verb.* $C_8ON_8S_{12}Hg_2 = (C_2N_2S_3)_4Hg_2O$, Nd. mit 3 oder $5H_2O$. — *Verb.* $C_{12}ON_{12}S_{18}Hg_2 = (C_2N_2S_3)_6Hg_2O$, Nd. mit $7H_2O$. — Die beschriebenen Sulfoxyverbb. wurden mit Alkyljodid auf dem Wasserbade mehrere Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach Entfernung des überschüssigen Alkyljodids wurden die Prodd. in möglichst wenig Aceton gel. und durch Ä. als gelbliche, krystallinische Ndd. ausgefällt. — *Verb.* $C_{10}H_{18}N_4S_6Hg_2J_6$ (VI.), aus Verb. $C_4ON_4S_6Hg_2$ und $CH_3J$, F. 101—102°. — *Verb.* $C_{16}H_{30}N_4S_6Hg_2J_6$, aus $C_4ON_4S_6Hg_2$ und $C_2H_5J$, Krystalle aus sd. Aceton, F. 107°. — *Verb.* $C_{22}H_{42}N_4S_6Hg_2J_6$, aus $C_4ON_4S_6Hg_2$ und n. $C_3H_7J$, dunkelbraune, weiche M. — *Verb.* $C_{28}H_{54}N_4S_6Hg_2J_6$, aus $C_4ON_4S_6Hg_2$ und n. $C_4H_9J$, dunkelbraune, amorphe M. — *Verb.* $C_{14}H_{24}N_6S_9Hg_2J_8$ (VII.), aus Verb. $C_6ON_6S_9Hg_2$ und $CH_3J$ neben Verb. $C_{10}H_{18}N_4S_6Hg_2J_6$, von der sie mittels Aceton, worin die letztere weniger l. ist, getrennt werden kann, F. 85—86°. — *Verb.* $C_{24}H_{54}N_6S_9Hg_2J_8$ (VIII.), aus $C_6ON_6S_9Hg_2$

und $CH_3J$, weißer, krystallinischer Stoff, F. 94°. — *Verb.* $C_{30}H_{56}N_6S_9Hg_2J_8$, aus $C_6ON_6S_9Hg_2$ u. n. $C_3H_7J$. — *Verb.* $C_{40}H_{70}N_{12}S_{18}Hg_2J_{14}$ (IX.), aus Verb. $C_{12}ON_{12}S_{18}Hg_2$ u. $C_2H_5J$, F. 90—91°. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 541—48. Mai 1919. [30/11. 1918.] Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) Franz.

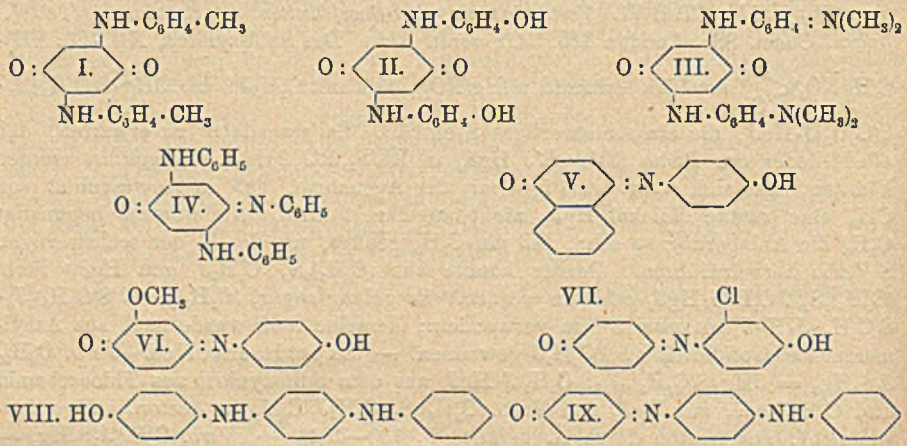
**Sir Prafulla Chandra Rây**, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit den Alkyljodiden.* Teil VI. *Verbindungen mit Schwefelketten.* (Fortsetzung.) (Teil V.: Journ. Chem. Soc. London **115**. 541; vorst. Ref.) Das Sulfoxynitrit, $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S(HgNO_2)<^{Hg}_{O}$ aus Thiocarbamid u. $Hg(NO_2)_2$ gibt mit $C_2H_5J$ Verb. $JHg \cdot S(C_2H_5)_3J_2 \cdot S(C_2H_5)J \cdot HgJ$, die ein sechswertiges S enthält. Es war daher zu erwarten, daß alle Glieder der Reihe $RR'S_2, R'J, HgJ_2$ in $RR'S_2, R'J, 2HgJ_2$ übergeführt werden könnten, was sich auch bestätigte mit der Ausnahme, daß in Anwesenheit von $CH_3$ eine zweite Molekel $HgJ_2$ nicht angelagert wird. Andererseits begünstigt $C_2H_5$ die Anlagerung so sehr, daß ein $C_2H_5$ genügt, um die B. der sechswertigen S-Verb. herbeizuführen. Ferner konnte aus $(C_2H_5)_2S$, $C_2H_5J$ und $HgJ_2$ Verb. $(C_2H_5)_4S_2, 2C_2H_5J, HgJ_2$ erhalten werden. Es gelang sogar, $(C_2H_5)_2S$ in $S(C_2H_5)_3J_2 \cdot S(C_2H_5)_3J \cdot HgJ$ mit zwei $S^{VI}$ zu verwandeln; derselbe Stoff wurde auch aus Äthylmercurimercaptidnitrit und $C_2H_5J$ gewonnen. — Experimentelles. *Verb.* $C_6H_{15}J_5S_2Hg_2 = JHg \cdot S(C_2H_5)_2J_2 \cdot S(C_2H_5)J \cdot HgJ$, aus dem Sulfoxynitrit aus Thiocarbamid und $C_2H_5J$ oder aus $HgJ_2$ und Verb. $(C_2H_5)_2S_2, C_2H_5J, HgJ_2$ in Aceton, gelbes Krystallmehl, aus Aceton durch Ä. gefällt, F. 100—101°. — *Verb.* $C_5H_{13}J_5S_2Hg_2 = (CH_3)(C_2H_5)S_2, C_2H_5J, 2HgJ_2$, aus $HgJ_2$ und Verb. $(CH_3)(C_2H_5)S_2, C_2H_5J, HgJ_2$ in Aceton, F. 38—40°. — *Verb.* $C_4H_{11}J_5S_2Hg_2 = (CH_3)(C_2H_5)S_2, CH_3J, 2HgJ_2$, F. 50 bis 55°. — *Verb.* $C_8H_{19}J_5S_2Hg_2 = (C_2H_5)(n.\text{-}C_3H_7)S_2, n.\text{-}C_3H_7J, 2HgJ_2$, gelbes Krystallmehl mit $1C_3H_6O$, aus Aceton durch Ä. gefällt, F. 30—31°. — *Verb.* $C_{10}H_{23}J_5S_2Hg_2 = (C_2H_5)(C_4H_9)S_2, C_4H_9J, 2HgJ_2$, Sirup mit $1{,}5C_3H_6O$. — *Verb.* $C_{12}H_{30}J_4S_2Hg = S(C_2H_5)_3J_2 \cdot S(C_2H_5)_3J \cdot HgJ$, aus Äthylsulfid, $HgJ_2$ und $C_2H_5J$, aus Äthylmercurimercaptidnitrit und $C_2H_5J$, F. 146—147°, swl. in k. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 548—52. Mai. [8/1.] Calcutta, Univ. College of Science. Chem. Lab.) Franz.

**Gustav Heller**, *Über Indophenole und Indamine. II.* (I. Mitt.: Liebigs Ann. **392**. 16; C. **1912**. II. 1544.) Nach den bisherigen Erfahrungen werden *Indophenole* durch verd. Säuren in Chinon und p-Aminoverb. gespaltet:

$$O:R:N \cdot R \cdot OH + H_2O = O:R:O + NH_2 \cdot R \cdot OH.$$

Bei der Spaltung des einfachsten Indophenols (l. c.) war nun beim Stehenlassen in saurer Lsg. Hydrochinon u. eine noch nicht untersuchte Verb. erhalten worden. Es ließ sich nachweisen, daß *p-Tolylchinonimid*, $O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, mit Säuren Hydrochinon und Chinon-p toluidid (I.) liefert. Die Spaltung verläuft also zunächst ebenso wie bei den Indophenolen in Chinon und p-Toluidin, welche dann sekundär miteinander reagieren. Es wurde dann die Vermutung bestätigt, daß die aus dem einfachsten Indophenol erhaltene Substanz *Di-p-oxyanilidochinon* (II.) war, das in analoger Weise sekundär aus Chinon und p-Aminophenol entsteht. Das aus Phenol und p-Aminodimethylanilin entstandene *Phenolblau* liefert bei der Spaltung nicht das erwartete Di-p-dimethylaminoanilinochinon (III.), sondern unter Austausch der Dimethylaminogruppen gegen Hydroxyl ebenfalls Di-p-oxyanilidochinon (II.). Die Spaltung der methylierten Indophenole verläuft nicht glatt. Die Spaltung der *Indamine* verläuft kompliziert und liefert neben Chinon und Dimethylanilin Tetramethylbenzidin, das wahrscheinlich auf Oxydation des Dimethylanilins durch Chinon zurückzuführen ist. Mit Hilfe der Oxydation mit Natriumhypochlorit wurden einige

neue Indophenole dargestellt. Auch durch Oxydation der zugrunde liegenden Leukobasen mit Quecksilberoxyd wurden kompliziertere Indophenole gewonnen. Der Farbstoff $O : C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ zeigt Tautomerie, da er von Alkali allmählich gel. wird. Es wurde schließlich versucht, Anilide, wie Chinonanilid und Chloranilanilid, durch Oxydation in Anile überzuführen, doch blieben die Substanzen bei allen Verss. im wesentlichen unverändert.




*Chinon-di-p-toluidid*, $C_{20}H_{18}O_2N_2$ (I.). Aus Chinon und p-Toluidin in A. + Ä. Hellbraune Nädelchen, l. in ca. 400 Tln. h. Eg. und 150 Tln. h. Xylol. Blauviolett l. in konz. $H_2SO_4$, unl. in verd. Säuren. Läßt sich nicht in ein Anil überführen. — *p-Oxyphenyl-p-tolylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus p-Toluidin und Hydrochinon mit Chlorzink bei 180°. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure. — *p-Tolylchinonimid*, $O : C_6H_4 : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in h. Bzl. Krystalle aus Lg. F. 84—85°. Rotviolett l. in konz. $H_2SO_4$. — *p-Oxydiphenylamin*. Aus Anilin, Hydrochinon und Chlorzink bei 180°. — *Chinonphenylimid*. Aus p-Oxydiphenylamin durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in h. Bzl. — *Dianilinochinonphenylimid*, $C_{24}H_{19}ON_3$ (IV.). Aus Chinonphenylimid und Anilin in A. + Eg. Krystalle aus A. F. 202—203°, ll. in Aceton und Bzl. Rot l. in konz. $H_2SO_4$. Läßt sich nicht oxydieren. — *Dianilinochinon-p-tolylimid*, $C_{25}H_{21}ON_3$. Aus p-Tolylchinonimid u. Anilin in A. + Eg. Rotbraune Blättchen aus A. F. 214°, ll. in Eg. u. Bzl. Läßt sich nicht oxydieren. p-Tolylchinonimid liefert mit k., verd Salzsäure Chinon-di-p-toluidid neben Hydrochinon und p-Toluidin. — *Di-p-oxyanilinochinon*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (II.). Aus Chinon, Aminophenolhydrochlorid und Natriumacetat in verd. A. Krystalle aus A. Kirschrot l. in Alkali, blau in konz. $H_2SO_4$. Entsteht auch aus Indophenol mit verd. Salzsäure. — *Di-p-dimethylaminoanilinochinon*, $C_{22}H_{24}O_2N_4$ (III.). Aus Chinon, Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid und Natriumacetat in A. Bräunlichviolette Krystalle aus Eg., swl. in den meisten Lösungsmitteln. Rötlichgelb l. in konz. Salzsäure u. Schwefelsäure. — *Di-p-oxyanilinotoluchinon*, $C_{19}H_{16}O_4N_2$. Aus Toluchinon und p-Aminophenolhydrochlorid mit Natriumacetat in A. Braune Nadeln aus A. Bei 290° noch nicht geschmolzen. Rot l. in Natronlauge, blau in konz. $H_2SO_4$. — *Bindschedlersches Grün* liefert beim Stehen mit verd. $H_2SO_4$ *Tetramethylbenzidin*, $C_{16}H_{20}N_2$. Farblose Blätter aus A. oder Lg. F. 193,5°.

*α-Naphtholindophenol* (V.). Aus α-Naphthol in verd. Natronlauge mit p-Aminophenolhydrochlorid, unter Zusatz der berechneten Menge Hypochlorit bei —12°. Krystallinisches Pulver, ll. in A. u. Aceton, zwl. in Bzl., wl. in Ä. u. Chlf. Läßt

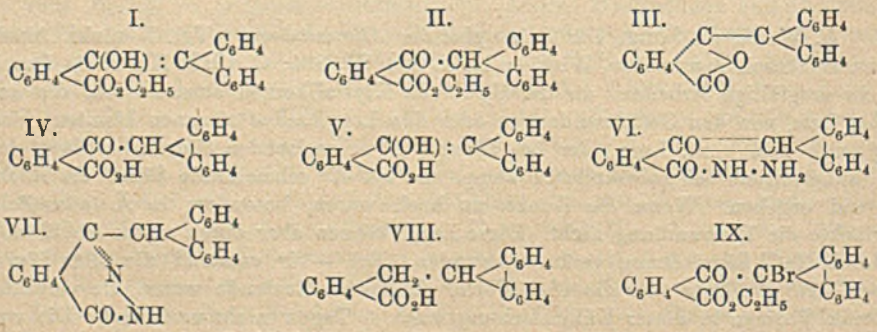
sich nicht unverändert umkrystallisieren. — *Anilino-α-naphtholindophenol*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$. Aus α-Naphtholindophenol und Anilin in A. + Eg. Dunkle Krystalle aus Amylalkohol. F. 256°, ll. in Eg. und Amylalkohol, zll. in Bzl. und Aceton, wl. in Ä. und Chlf. Als Nebenprod. entsteht ein *isomeres Anilino α-naphtholindophenol*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$. Rote Krystalle aus A. oder Aceton. F. 181°, ll. in Eg., zll. in Bzl. und Aceton, zwl. in A. Violett l. in konz. $H_2SO_4$, gelbrot in alkoh. KOH, blaustichigrot in Eg., unl. in Alkali. — *11-Methoxyindophenol*, $C_{13}H_{11}O_3N$ (VI.). Aus Guajacol in verd. Natronlauge mit p-Aminophenolhydrochlorid unter Zusatz der berechneten Menge Hypochlorit bei —10°. Rote Krystalle aus Aceton + Lg. F. 181—182° unter Aufblähen, ll. in Aceton und A., wll. in Ä., Bzl. und Lg. Bordeauxrot l. in konz. $H_2SO_4$. — *9,12-Dianilino-11-methoxyindophenol*, $C_{25}H_{21}O_3N_3$. Aus dem Na-Salz der vorstehenden Verb. in W. mit Anilin in A. + Eg. Krystalle aus A. F. 208—209°. — *1-Chlorindophenol*, $C_{12}H_8O_2NCl$ (VII.). Aus m-Chlorphenol in verd. Natronlauge mit p-Aminophenolhydrochlorid und der berechneten Menge Hypochlorit bei —15°. Krystalle aus Aceton + Lg. F. 156°, ll. in Aceton und A., swl. in Bzl. und Lg. — $NaC_{12}H_7O_2NCl$. Blaue Nadeln aus Aceton, ll. in A. — *1 Chlorindophenoldianilid*, $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$. Aus dem Na-Salz der vorstehenden Verb. in W. mit Anilin in A. + Eg. Bronzegrüne Nadeln aus A. F. 211—212°, ll. in A., Chlf. und Aceton, zwl. in Bzl. — *1-Chlorindophenoldianil.* Aus vorstehender Verb. in A. durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Eg. Rote Prismen aus A. F. 212—213°. Blauviolett l. in w., alkoh. Kali. — *p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin* (*p-Oxy-p-anilinodiphenylamin*), $C_{18}H_{16}ON_2$ (VIII.). Aus p-Aminodiphenylamin und Hydrochinon mit Chlorzink bei 180°. Schuppen aus Bzl. F. 145°, ll. in A., Eg., Chlf. und Aceton, zwl. in Bzl., unl. in Säure. Die alkoh. Lsg. oxydiert sich allmählich unter Violettfärbung. — *3-Phenylaminoindophenol*, $C_{18}H_{14}ON_2$ (IX.). Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in sd. Bzl. Blauviolette Krystalle. Krystalle mit 1 Mol. $CHCl_3$ aus Chlf. F. 158°. Dunkelblau ll. in A., violett in Eg., Chlf. und Aceton, rot wl. in Ä. Blau l. in konz. Schwefelsäure. (LIEBIGS Ann. **418**. 259—74. 15/7. 1919. [26/12. 1918.] Leipzig, Lab. für angew. Chem. u. Pharmazie d. Univ.) POSNER.

**A. W. K. de Jong**, *Die Trimorphie der Allozimtsäure.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 894; C. **1919**. III. 261.) Durch sehr sorgfältige Arbeiten, die die Ggw. von Krystallkernen ausschlossen, die aus der Luft, von den Gefäßwandungen oder den Lsgg. selbst stammen könnten, wird gezeigt, daß verd. Lsgg. der bei 58 und 68° schmelzenden Säuren bei Dest. des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temp. die bei 42° schmelzende Säure als Rückstand ergeben. Wenn die Konzz. zu hoch waren, besonders in Ä. oder Bzl., glückte die Umwandlung nicht. Diese Lsgg. können aber durch starke Abkühlung durch NaCl-Eismischung verändert werden. Bei —10° entstand die 58er Säure, bei —16° die 58er oder die 68er Form. In festem Zustande waren die verschiedenen Formen in dieser Kältemischung nach 6 Tagen nicht verändert. Die von STOBBE und SCHÖNBURG (LIEBIGS Ann. **402**. 187; C. **1914**. I. 476) zugunsten einer chemischen Isomerie angeführten Argumente sind nicht stichhaltig, sondern können durch die Annahme einer Trimorphie der Allozimtsäuren erklärt werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **27**. 1219—31. 27/S. [Jan.] Buitenzorg.) HARTOGH.

**Thomas Martin Lowry** und **Harold Helling Abram**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen.* Teil IX. *Einfache Rotationsdispersion in der Terpenreihe.* (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1195; C. **1915**. II. 1131.) Die einfache *Dispersionsformel*: $\alpha = k/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ ist bisher nur auf die Drehungen

von Verbb. verhältnismäßig einfacher Konstitution angewendet worden. Das von Rupe (Liebigs Ann. **409**. 327; C. **1915**. II. 888) an Verbb. der Terpenreihe gesammelte Material, das inzwischen auch von Hagenbach (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 570; C. **1915**. II. 63) bearbeitet worden ist, bot nun Gelegenheit, die Gültigkeit der Formel auch an den Drehungswerten komplizierterer Stoffe zu prüfen. Hierbei ergab sich, daß die Formel für Derivate des Methylencamphers, Camphylcarbinol, Menthol und seine Ester, Myrtenol und seine Ester und für vom Citronellaldehyd hergeleitete KW-stoffe graphisch und rechnerisch anwendbar ist. Nur *Diphenylmethylencampher* und *β-Phenylzimtsäurementhylester*, die beide die Gruppe $(C_6H_5)_2C$: enthalten, sowie *Pulegon* zeigen zusammengesetzte Rotationsdispersion. (Journ. Chem. Soc. London **115**. 300—11. April. [20/3.] London, S. E. Guy's Hospital.) Franz.

**Wilhelm Wislicenus** und **Peter Neber**, *Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren.* Phthalsäureäthylester kondensiert sich bei Ggw. von Natrium leicht mit Fluoren. Als erstes Prod. entsteht die Na-Verb. des *Fluorenphthaloylsäureesters.* Der freie Fluorenphthaloylsäureester existiert in zwei desmotropen Formen, der gelblichen, labilen *α*- oder Enolform (I.) mit schwach sauren Eigenschaften und der stabilen ganz farblosen, neutralen *β*- oder Ketoform (II.). Die *α*-Form geht langsam von selbst, schneller beim Erhitzen in die *β*-Form über. Die Rückumwandlung kann durch alkoh. Natronlauge bewirkt werden. Beide Formen sind sehr beständig gegen Alkalien. Leichter wird das Fluoren durch Hydrzazinhydrat abgespalten. Beim Erhitzen geht der Fluorenphthaloylsäureester in eine tiefgelbe Verbindung über, die die Vff. als *Phthalylfluoren* bezeichnen, und für die sie die Formel III. annehmen. Diese Verb. entsteht auch aus Phthalsäureanhydrid und Fluoren beim Zusammenschmelzen mit Kaliumacetat. Sie wird durch Alkali leicht zu *Fluorenphthaloylsäure* (IV.) aufgespalten, die farblos ist, deren tiefgelbes Dikaliumsalz sich aber von der Enolform V. ableitet. Mit Hydrazinhydrat gibt das Phthalylfluoren schon in der Kälte farbloses *Fluorenphthaloylsäurehydrazid* (VI.), das beim Erhitzen in *1-Fluorenylphthalazon* (VII.) übergeht. Durch Reduktion erhält man aus Phthalylfluoren die *Fluorenbenzyl-o-carbonsäure* (VIII.).

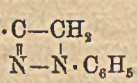


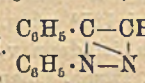

Versuche. *Fluorenphthaloylsäureester.* Die Na-Verb. entsteht aus Phthalsäureester, Fluoren und Natrium. Der freie Ester existiert in zwei desmotropen Formen. — *α-Form (Enolform) des Fluorenphthaloylsäureesters*, $C_{23}H_{18}O_3$ (I.). Aus der wss. Lsg. des Na-Salzes beim Ansäuern oder mit $CO_2$. Gelblichweiße Prismen aus Ä. + A., F. 217—218°. Geht beim Stehen oder Erwärmen in alkoh. Lsg. in die niedrigschm. *β*-Form über; ll. in A. und Chlf., zll. in Ä. und Bzl. Orangegelb l. in konz. $H_2SO_4$. Die alkoh. Lsg. addiert momentan Brom, l. in Alkali. Sehr beständig gegen Verseifung. — $NaC_{23}H_{17}O_3$. Schwach gelbliche Nädelchen mit 5 Mol. $H_2O$ aus W. Die wasserfreie Verb. verändert sich bei 250° noch nicht, ll.

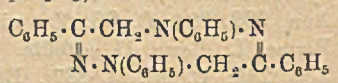
in A. und h. W., wl. in Bzl., swl. in Ä. — $Cu(C_{23}H_{17}O_3)_2,H_2O$. Blaugrüne Nädelchen, F. unscharf 180°, swl. in A., dunkelgrün l. in Bzl. Fast rechteckige grüne Blättchen aus Bzl. — *β-Form (Ketoform) des Fluorenphthaloylsäureesters*, $C_{23}H_{18}O_3$ (II.). Aus der α-Form beim Aufbewahren allmählich, schneller durch Kochen mit A. oder beim Schm. Farblose Blättchen von rhombischem Umriß aus A. Sechsseitige Prismen aus Ä., F. 140—141°, ll. in Eg., Bzl., Ä. u. A. Addiert in alkoh. Lsg. kein Brom, unl. in wss. Alkali. Wird durch Kochen mit alkoh. Natronlauge wieder in die α-Form zurückverwandelt. — *9-Bromfluorenphthaloylsäureester*, $C_{23}H_{17}O_3Br$ (IX.). Aus der α Form des Fluorenphthaloylsäureesters mit Brom in Chlf. Farblose Prismen aus A., F. 190—191°. — Fluorenphthaloylsäureester zerfällt mit alkoh. KOH bei 150° in Fluoren und Phthalsäure, mit alkoh. $NH_3$ bei 145° in Fluoren u. Phthalhydrazid. — *Phthalylfluoren*, $C_{21}H_{12}O_2$ (III.). Aus der β-Form des Fluorenphthaloylsäureesters mit Kaliumbisulfat bei 230°. Tiefgelbe Nädelchen oder Prismen aus Eg., F. 204—205°, l. in ca. 20 Tln. sd. Bzl., 130 Tln. k. Bzl., 60 Tln. sd. Eg. oder 600 Tln. sd. A., unl. in Ä. Zuweilen wurde das Phthalylfluoren in roten Krystallen erhalten. Es entsteht auch aus Phthalsäureanhydrid, Fluoren u. Kaliumacetat bei 200—220°. — *Fluorenphthaloylsäure*, $C_{21}H_{14}O_3$ (IV.). Das K-Salz entsteht aus Phthalylfluoren beim Aufkochen mit alkoh. Kalilauge. Farblose Prismenbüschel aus verdünntem Alkohol, Bzl. oder Äther. Färbt sich zwischen 170 und 180° gelb, F. 188—189°, bei 190° tiefe Gelbfärbung und Wasserabspaltung, sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in h. A. und Bzl., ll. in Ä. Gelb l. in Alkalien. Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Phthalylfluoren verwandelt. — $K_2C_{21}H_{12}O_3$. Gelber Nd. aus alkoh. Lsg. mit Ä. — *Fluorenphthaloylsäurehydrazid*, $C_{21}H_{16}O_2N_2$ (VI.). Aus Phthalylfluoren beim Schütteln mit Hydrazinhydrat in A. Farblose Tafeln aus A. Schm. beim Eintauchen in ein auf 190° erhitztes Bad und erstarrt gleich darauf wieder. Schm. bei allmählicher Erhitzung bis weit über 200° nicht. — *1-Fluorenylphthalazon*, $C_{21}H_{14}ON_2$ (VII.). Aus vorstehender Verb. durch Erhitzen auf 220°. Spindelförmige Blättchen aus A., F. 275—277°. — *Fluorenbenzyl-o-carbonsäure*, $C_{21}H_{16}O_2$ (VIII.). Aus Phthalylfluoren mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 160°. Gelbliche Nadelbüschel aus A., F. 185—186°. (Liebigs Ann. **418**. 274—93. 25/7. 1919. [26/12. 1918.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

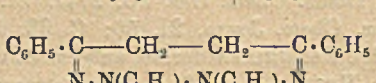
Sven Bodforss, *Über die Einwirkung von Hydrazinen auf α-Chlorketone und die Konstitution des sog. Tetraphenyltetracarbazons.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf ω-Bromacetophenon in eisgekühlter alkoh. Lsg. erhielt Hess (Liebigs Ann. **232**. 234; C. **86**. 600) eine gelbe, bei 137° schm. Verb. $C_{14}H_{12}N_2$, der er die Formel I., bezw. II. erteilte. Diese Verb. ist dann von Culmann (Liebigs Ann. **258**. 235; C. **90**. II. 387), Bender (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 2747. **21**. 2496; C. **87**. 1498. **88**. 1330) und Freer (Amer. Chem. Journ. **21**. 56; C. **99**. I. 560) untersucht worden, ohne daß eine endgültige Konstitutionsformel aufgestellt werden konnte. Culmann schreibt der Verb. von Hess, die er Tetraphenyltetracarbazon nannte, die doppelte Molekulargröße zu. Diese Auffassung ist falsch. Bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit ω,p-Dichloracetophenon erhält man nämlich einen dem „Tetraphenyltetracarbazon" ganz ähnlichen Körper, der nach der Analyse die Zus. $C_{14}H_{11}N_2Cl$ hat. Demnach besitzt auch das Tetraphenyltetracarbazon die einfache Formel $C_{14}H_{12}N_2$, die durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Bzl. bestätigt wird. Ganz anders verläuft nach Scholtz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 1646; C. **1919**. I. 151) die Umsetzung von Phenylhydrazin mit ω-Bromacetophenon in sd., alkoh. Lsg.; hierbei wird eine farblose, bei 174° schm. Verb. $C_{28}H_{24}N_4$ erhalten, die Scholtz als isomer mit der Verb. von Hess ansieht und als *Tetraphenyl-β-tetracarbazon* von der Formel V. beschreibt, während er der Verb.

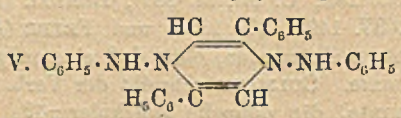
von HESS, die er *Tetraphenyl-α-tetracarbazon* nennt, die Formel IV. erteilt. Die Formel, die SCHOLTZ dem Tetraphenyl-β tetracarbazon zuschreibt, ist unwahrscheinlich; diese Verb. dürfte als das *2,5-* (V.) oder *2,6-Diphenyl-1,4-dianilinopyrazin* (VI.) anzusprechen sein. Für die Konstitution der Verb. $C_{14}H_{12}N_2$ sind außer der Auffassung von HESS noch drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen; in ihr kann das 3 Phenyldihydro-1,4-cinnolin (VII.) oder das Phenylhydrazon eines unbekannten Benzocyclobutanons (VIII.) oder ein Azoderivat $C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ vorliegen. Der Vf. bespricht diese drei Formeln und kommt zu dem Schluß, daß keine von ihnen zur Erklärung der Eigenschaften der Verb. $C_{14}H_{12}N_2$ ausreicht. Ihre Bildungsweise und Eigenschaften werden am besten durch die Formel I. von HESS ausgedrückt. Bezeichnet man den unbekannten Stammkörper IX. als $\Delta^2$-Diazen-1,2, so leitet sich für die Verb. $C_{14}H_{12}N_2$ der Name *1,3-Diphenyl-$\Delta^2$-diazen-1,2* ab. Ein Vers., die Verb. $C_{14}H_{12}N_2$ durch Einw. von Phenylhydrazin auf Phenacylanilid zu synthetisieren, hatte keinen Erfolg; hierbei entsteht *Phenylglyoxalphenyloxazon*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Tauscht man bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit Bromacetophenon jenes gegen ein disubstituiertes symm. Hydrazin aus, so ist kein Diazen zu erwarten; die Rk. nimmt einen anderen Verlauf. Aus asymm. Methylphenylhydrazin und Bromacetophenon erhielt CULMANN das bei 151° schm. *Methylphenylosazon des Phenylglyoxals;* der Vf. bestätigt diese Beobachtung. Beim Erhitzen von Phenacylanilid mit asymm. Methylphenylhydrazin sollte dieselbe Verb. entstehen; der Vf. erhielt aber einen bei 153—154° schm. Körper, der vielleicht eine *stereoisomere Modifikation* des Osazons ist. — Wie CULMANN gefunden hat, gibt das „Tetraphenyltetracarbazon" beim Kochen mit Essigsäure oder beim Stehen mit alkoh. Salzsäure neben einer Base $C_{22}H_{17}N_3$ einen nicht basischen *Körper* $C_{22}H_{18}N_2$, der beim Kochen mit 30%ig. Schwefelsäure *Diphenacyl* liefert u. als das *Phenylhydrazinderivat* des letzteren angesehen wurde. FREER erhielt beim Kochen des Tetraphenyltetracarbazons mit Eg. oder bei längerem Erhitzen mit A. auf 100° offenbar dieselbe Verb., die er aber als *Desoxybenzoinphenylhydrazon* anspricht. Der Vf. hat diese Verss. wiederholt und gefunden, daß bei der Einw. von alkoh. Salzsäure oder Eg. auf das „Carbazon" kein Desoxybenzoinphenylhydrazon gebildet wird und die Vermutung CULMANNs richtig ist. Die Verb. $C_{22}H_{18}N_2$ wird, auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Diphenoxyl erhalten und ist als das *1,3,6-Triphenyldihydro-1,4-pyridazin* (X.) aufzufassen. — Als ein Diazenderivat (XI.) ist nach FREER die Verb. $C_{12}H_{14}O_2N_2$ anzusprechen, die BENDER aus α-Chloracetessigester und Phenylhydrazin in Ä. erhielt und als β-Benzolazocrotonsäure, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, auffaßte. — Bei der

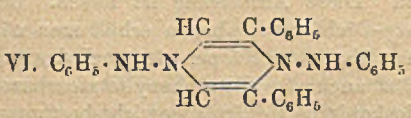
I. 

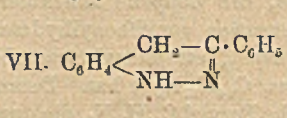
II. 

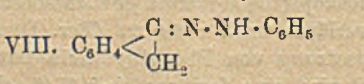
III. 

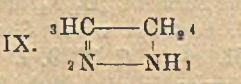
IV. 

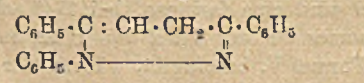
V. 

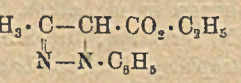
VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

X. 

XI. 

Einw. von Phenylhydrazin auf Chloraceton in A. bei —16 bis —18° erhielt BENDER eine bei 157—158° schm. Verb., der er auf Grund der Analyse ihres Acetylderivates die Formel $C_{24}H_{26}N_6$ erteilte; mit salpetriger Säure lieferte diese Verb. rotbraune, bei 104° schm. Nadeln. Der Vf. hat, da die Formel unwahrscheinlich erschien, den Vers. wiederholt und erhielt zunächst ein bei 157—158° schm. Prod. Dieses gibt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol eine bei 162,5° schm. Verb., die die Zus. $C_{15}H_{18}N_4$ hat, als ein *Phenylhydrazon des symm. Acetonylphenylhydrazins*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, aufzufassen ist. u. durch salpetrige Säure zu dem bei 104° schm. *Methylglyoxalosotetrazon* von v. PECHMANN oxydiert wird.

*1,3-Diphenyl-$\Delta^2$-diazen-1,2* (I.). Das Molekulargewicht, durch Siedepunktserhöhung der Benzollsg. bestimmt, entspricht der Formel $C_{14}H_{12}N_2$. Die alkoh. Lsg. gibt mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid einen Nd. von Quecksilberchlorür, bezw. Quecksilberbromür; in Lsg. geht ein roter Farbstoff. — *1-Phenyl-3-p-chlorphenyl-$\Delta^2$-diazen-1,2*, $C_{14}H_{11}N_2Cl$. Aus $\omega$,p-Dichloracetophenon u. Phenylhydrazin in A. bei 0°. Gelbe Nadeln aus Essigester + A.; F. 164—164,5°; wl. in A.; ll. in Essigester, Bzl., Aceton. — *1 p-Bromphenyl-phenyl-$\Delta^2$-diazen-1,2*, $C_{14}H_{11}N_2Br$. Aus p-Bromphenylhydrazin und $\omega$-Bromacetophenon in A. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 165° (Zers.); wl. in A. — *1-Phenyl-3-p-anisyl-$\Delta^2$-diazen-1,2*, $C_{15}H_{14}ON_2$. Aus p Chloracetylanisol und Phenylhydrazin in A. Gelbe Nadeln aus A.; F. 141° (Zers.); zwl. in A. — *1,3,6-Triphenyldihydro 1,4-pyridazin* (X.). Aus Diphenacyl und Phenylhydrazin in Eg. bei 70° oder bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf 1,3-Diphenyldiazen. Nadeln aus A.; F. 114°. — *Desoxybenzoinphenylhydrazon.* F. 107°. — *Phenylglyoxalmethylphenylosazon. $\alpha$-Modifikation*, $C_{22}H_{22}N_4$. Aus $\omega$-Bromacetophenon u. asymm. Methylphenylhydrazin in A. Orangefarbene Nadeln aus A.; F. 152°. — *$\beta$-Modifikation*, $C_{22}H_{22}N_4$. Beim Erhitzen von Phenacylanilid mit asymm. Methylphenylhydrazin in einer Kohlensäureatmosphäre auf 140°. Orangerote Blättchen aus A.; F. 153—154°. — *Symm. Acetonylphenylhydrazinphenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}N_4$. Aus Phenylhydrazin und Chloraceton in A. unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalzgemisch. Krystalle aus Methylalkohol; F. 162,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1762—75. 27/9. [11/6.] Upsala, Univ.-Lab.) SCHMIDT.

**A. L. van Scherpenberg**, *Berichtigung eines Fehlers in der Literatur über Trioxyxanthon.* NIERENSTEIN erhielt durch Oxydation von Euxanthon in Eg mit Chromsäure u. nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub eine gelbe Verbindung, die er für 1-4-7-Trioxyxanthon hält. (Vgl. NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 649; C. **1913**. I. 1347.) Es ist wahrscheinlich, daß hier 1-6-7-Trioxyxanthon vorliegt, da es unter Zers. schmilzt, da das rote Oxydationszwischenprodukt sich in Styphninsäuren überführen, aber nicht acetylieren, benzoylieren oder alkylieren läßt. (Chem. Weekblad **16**. 1146—49. 30/8. [Juli.] Haarlem.) HARTOGH.

## E. Biochemie.

**August Pütter**, *Studien zur Theorie der Reizvorgänge.* 6. Mitteilung. *Allgemeine Folgerungen aus den bisherigen Untersuchungen.* Ein vom Vf. für die Reizvorgänge unter der Annahme, daß die Reize ausschließlich beschleunigend (im positiven oder negativen Sinn) auf die elementaren Vorgänge in den lebenden Systemen einwirken, durchgeführter mathematischer Ansatz, wird in der vorliegenden Abteilung hauptsächlich auf die chemischen Reize angewendet. (Näheres vgl. Original.) Die Theorie eröffnet das Verständnis für die Tatsache, daß dieselbe Reizart, je nach der Stärke und Dauer ihrer Einw., zu demselben reizbaren System entgegengesetzte Erfolge hervorrufen kann. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **176**. 39—69. 21/7. [14/3.].) RONA.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

**H. Colin** und **A. Chaudun**, *Über das Wirkungsgesetz der Sucrase: Einfluß der inneren Reibung auf die Hydrolysengeschwindigkeit.* Die Vff. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **167**. 338; C **1918**. II. 1044) gezeigt, daß die Hydrolysengeschwindigkeit bei einer unteren Grenze des Verhältnisses Saccharose : Sucrase aufhört, mit dem Zuckergehalt zu wachsen. Wenn man andererseits die Saccharosekonz. vermehrt, so vermindert sich die Geschwindigkeit. Bei einer 10—20%ig. Lsg. ist diese Verzögerung schon recht merkbar. Eine systematische Unters. ergab nun, daß die Hydrolysengeschwindigkeit der Fluidität der Lsg. proportional ist, wenn die Saccharose im Verhältnis zum Enzym im Überschuß vorhanden ist. Einige Verss. bestätigen diese Gesetzmäßigkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 1274 bis 1275. 23/6.) J. MEYER.

**Emil v. Skramlik**, *Über die Desinfektionswirkung von Cyanwasserstoff.* Wss. Lsg. von über 0,65% HCN tötet Choleravibrionen und SHIGA-KRUSEsche Ruhrbacillen vollkommen, Paratyphus B-Bacillen und Staphylokokken nur zum Teil ab, ist dabei mindestens 85 mal weniger wirksam als HCl. Von gasförmiger HCN werden bei mehr als 5 Vol.-% Hefen, an Filtrierpapier angetrocknet, mit Sicherheit abgetötet, und die in der Luft enthaltenen Keime wesentlich vermindert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **83**. 386—91. 15/8. Prag, Deutsche Un., K. u. K. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

**J. Giaja**, *Gebrauch der Fermente für das Studium der Zellphysiologie: Die ihrer Membran beraubte Hefezelle.* Helix pomatia hat einen Darmsaft, der die aus Kohlenhydraten bestehende Membran der Hefezelle aufzulösen vermag, Eiweiß jedoch nicht spaltet. Man kann auf diese Weise membranfreie Hefezellen darstellen und die Bedeutung der Membran für gewisse Prozesse der lebenden Hefe studieren. Toluoleinw. beraubt die der Membran beraubte Zelle ihrer fermentativen Kraft genau so wie die mit Membran versehene; es kann sich also dabei nicht, wie man bisher annahm, um eine Wrkg. des Toluols auf die Zellmembran handeln. Im übrigen ist die zuckervergärende Kraft der membranlosen Hefe gegenüber der der normalen Zelle nicht beeinträchtigt. Vor allem bleibt die Fähigkeit zur Atmung erhalten, soweit sich aus der starken Reduktionsfähigkeit gegenüber Oxyhämoglobinlsgg. erkennen läßt. (C. r. soc. de biologie **82**. 719—20. [21/6.*].) RIESSER.

**M. von Eisler**, *Über die Toxinbildung des Vibrio Kadi-Kjö in Nährböden bekannter Zusammensetzung.* Auf Nährböden nach USCHINSKY-FRAENKEL kann der genannte Vibrio zum Wachstum, und zur B. von Hämotoxin (vgl. LÖWY, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **75**. 319; C. **1915**. I. 489) gebracht werden, doch bleibt beides schwächer als in Bouillon. Durch Zusatz bestimmter Mengen von durch Eiweißspaltung gewonnenem *Leucin* (von KAHLBAUM) lassen sich beide Funktionen steigern, andere Aminosäuren — Glykokoll, Tyrosin und synthetisches Leucin — hatten keinen oder sogar hemmenden Einfluß. Steigerung des Leucinzusatzes über eine gewisse Menge führte trotz sehr guten Wachstums nicht zu einer weiteren Verstärkung, sondern wieder zu einer Schwächung des Hämolysins. Dagegen war es zuweilen möglich, durch Kombination der für sich allein als günstig erprobten Leucinmenge mit einer bestimmten Menge *Glykokoll* oder *Tyrosin* weitere Steigerung sowohl von Wachstum als auch von Hämotoxinbildung, nahezu bis an das in Bouillon festgestellte Maß, zu bewirken.

Das in Nährflüssigkeit bekannter Zus. gebildete Hämolysin unterscheidet sich von dem in Bouillon erzeugten nicht bzgl. seines Verhaltens zu den Bakterienleibern, des V. in der Kulturfl., der Filtrierbarkeit und der Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen. Es braucht auch zur Neutralisation ebenso viel Antitoxin. Beim Aufbewahren kann es von seiner Lösungskraft verlieren; es verbraucht dann mehr Antitoxin, als ein frisches Gift; man muß daher die Entstehung bindender, aber nicht mehr lösender Gruppen in ihm annehmen. — Neben dem Hämotoxin enthält die Kultur in Nährlsg. bekannter Zus., ebenso wie diejenige in Bouillon, noch ein für Kaninchen bei intravenöser Einführung akut tödliches Toxin in entsprechender Stärke. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **83**. 353—60. 15/8. Wien, Staatl. serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

**J. Jacobson**, *Zimtsäureäthylester als Mittel zur Differentialdiagnose zwischen den Dysenteriebacillen vom Typus Flexner und Hiss.* Bei Ggw. von Zimtsäureäthylester (0,025 g Ester auf 10 ccm Nährfl.) entwickelt sich in Kulturen lediglich der FLEXNERsche Dysenteriebacillus, während der Bacillus vom Typus Hiss darin ebenso wenig gedeiht wie der SHIGAsche. (C. r. soc. de biologie **82**. 726. [21/6.*] Lab. de l'Hospice de Brévannes.) RIESSER.

**E. Gildemeister** und **K. Günther**, *Über die Aussalzbarkeit der Bakterien durch Magnesiumsulfat.* Die Best. der Salzfällungsgrenzen bei Anwendung von $MgSO_4$ (vgl. LIEFMANN, Münch. med. Wchschr. **60**. 1412) gestattet im allgemeinen die Unterscheidung der *Paratyphus B-Bacillen* von Typhus-, Paratyphus A- und meist auch von paratyphusähnlichen Bacillen, während von den Stämmen der Gärtner-, Coli- und besonders Coli mutabile-Gruppen zahlreiche Vertreter die gleichen Fällungsgrenzen aufweisen, wie die erstgenannten. Innerhalb der Paratyphus B-Gruppe nimmt Bac. suipestifer insofern eine Sonderstellung ein, als er fast durchweg nur in der stärksten Salzkonzentration ausgeflockt wird; noch geringere Beeinflussung zeigen Bac. suipestifer Voldagsen u. Bac. typhi suis GLÄSSER. Sichere Unterscheidung der *Choleravibrionen* von choleraähnlichen ermöglicht das Verf. nicht. *Ruhrbacillen* sind leicht aussalzbar, dagegen zeigen SHIGA-KRUSEsche, FLEXNERsche u. Y-Bacillen größtenteils gleiche Fällungsgrenzen, während die von BAERTHLEIN beschriebenen völlig negative Rk. geben. — Varianten sind bei Typhus- und Paratyphus-B-Bacillen meist schwerer aussalzbar, als die Normalformen; bei Ruhrbacillen und Choleravibrionen wurden derartige Unterschiede nicht festgestellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **83**. 391—99. 15/8. Posen, Hyg. Inst.) SPIEGEL.

**A. Läwen** und **Ad. Reinhardt**, *Über endemische Wunddiphtherie und gleichzeitige Befunde von Diphtheriebacillen auf der Haut und im Rachen; zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Wundbakterienflora.* Vff. fanden in 224 untersuchten Fällen bei 128 in den Wunden Diphtheriebacillen, bei 96 Patienten war der Befund negativ. Das Untersuchungsverf. wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **66**. 924—28. 15/8. Leipzig, Reservelazarett d. chirurg. Abt. u. Patholog. Inst. d. städt. Krankenhauses zu St. Georg.) BORINSKI.

**Robert Debré** und **Jean Paraf**, *Zur experimentellen Gonokokkenophthalmie beim Kaninchen (Antwort an die Herren Mezincescu und Holban).* (Vgl. C. r. soc. de biologie **80**. 536). Frühere Verss. zur Kenntnis der experimentell erzeugten Augenerkrankung wurden fortgesetzt. Sie kann auch mit toten Kokken erzeugt werden, ist also auf Wrkg. von Endotoxinen zurückzuführen. Ob unter diesen Umständen das Antigonokokkenserum wirksam ist, soll geprüft werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 737—38. [21./6.*].) RIESSER.

## 3. Tierchemie.

**Otto Fürth**, *Über die Diazoreaktion des normalen Menschenharnes und die Abhängigkeit des „Diazowertes" von der Ernährungsart.* Man muß die klinische Diazork. pathologischer Harne nach Ehrlich von der auch im n. Harne auftretenden Diazork. nach Penzoldt und Pauly (Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure und $Na_2CO_3$) scharf unterscheiden. Während jene nach Unterss. von M. Weiss an das im n. Harne nicht auftretende Urochromogen gebunden ist, gehört die Substanz, welche die Rk. des n. Harnes verursacht, zum mindesten der Hauptmenge nach der Oxyproteinsäurefraktion an und hat weder mit Tyrosin, noch mit anderen Oxyphenylderivaten etwas zu tun. Sie ist widerstandsfähig gegen Erhitzen und gegen Hydrolyse mit starken Mineralsäuren und kann von den Harnfarbstoffen getrennt werden. Allem Anschein nach handelt es sich um ein dem Histidin nahestehendes, daraus durch Kondensationsvorgänge im intermediären Stoffwechsel hervorgegangenes *Imidazolderivat.* Es ist l. in A., unl. in Ä., fällbar durch Phosphorwolframsäure, durch $HgCl_2$ u. $Hg(C_2H_3O_2)_2$ bei schwach alkal., durch $HgSO_4$ auch bei saurer Rk., durch $AgNO_3$ bei Zusatz von $Ba(OH)_2$ oder wenig $NH_3$ (im Überschusse von diesem ist die Fällung sll.), durch Pikrolonsäure leichter als Histidin.

Die relative Menge dieses Chromogens läßt sich nach dem colorimetrischen Verf. von Weiss und Ssobolew (Biochem. Ztschr. **58**. 119; C. **1914**. I. 295) unter Umrechnung auf eine Histidinmenge von analoger colorimetrischer Wertigkeit schätzen; zur Herst. verläßlicher Vergleichslsgg. empfiehlt es sich, von der schön krystallisierenden Cu-Verb. des Carnosins auszugehen. Der „Diazowert" normalen Menschenharnes wurde zu 0,03—0,07 in 100 ccm Harn und 0,3—0,6 im Tagesharn gefunden, der „Diazoquotient" (% Histidin-N auf Gesamt-N) zu 0,38—0,78. Ganz ähnliche Werte ergaben Harne von Tuberkulösen in gutem Ernährungszustande u. im Anfangsstadium der Erkrankung, ferner der Harn eines nicht kachektischen Malariakranken im Fieberanfalle. Bei chronischer, eiweißarmer Unterernährung fand sich zwar ein Absinken der absol. Diazowerte, aber eine Tendenz zum Ansteigen für den Diazoquotienten. Ein ähnlicher Anstieg wurde bei einer Anzahl schwer kachektischer Personen gefunden.

Ein exogener Ursprung des Diazochromogens ist nach den Unterss. von Masslow (Biochem. Ztschr. **70**. 306; C. **1915**. II. 716) unwahrscheinlich. Auch die hier festgestellte Tatsache, daß der Quotient bei Einschmelzung des Körperprotoplasmas Anstiegstendenz hat, weist auf endogenen Ursprung hin. Da aber die Ausscheidung doch im großen ganzen mit dem Eiweißumsatze Schritt hält, kann man vielleicht annehmen, daß das Zellmaterial des Körpers bei der Assimilation von Eiweißnahrung „gerade in einer Weise in Anspruch genommen werde, daß es dabei zu einer vermehrten Abnutzung des Protoplasmas und einer Abstoßung jener (den Kräften des intermediären Stoffwechsels gegenüber resistenten) Imidazolkomplexe kommt, die schließlich als Diazochromogen im Harn zum Vorschein kommen." (Biochem. Ztschr. **96**. 269—96. 29/8. [26/5.] Wien, Physiol. Inst. d. Univ., Chem. Abt.)

Spiegel.

**E. Herzfeld** und **R. Klinger**, *Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie.* VIII. *Zur Frage der Jodbindung in der Schilddrüse.* (VII. vgl. Biochem. Ztschr. **94**. 1; C. **1919**. III. 107.) Vff. hatten früher (Münch. med. Wchschr. **65**. 647; C. **1918**. II. 201) die Ansicht ausgesprochen, daß die Bindung des J in der Schilddrüse auf Salzverbb. beruhe, durch welche Jodalkalien an den Eiweißabbauprodd. des Zelleiweißes festgehalten werden. Auf Grund eines Briefwechsels mit F. Blum und der von diesem und seinen Mitarbeitern (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 360; C. **1915**. I. 96) veröffentlichten Arbeiten sind sie in eine Nachprüfung

eingetreten. Dabei ergab sich ein wesentlicher Unterschied zwischen nativem Schilddrüsengewebe oder daraus gewonnenem Preßsaft und jodhaltigen Eiweißprodd., auf die obige Ansicht zutreffen dürfte. Wird eine beliebige Eiweißlsg. mit KJ versetzt und nach einiger Zeit mit 90%ig. A. wiederholt ausgekocht, dann das Koagulum zur Entfernung aller Peptide mehrmals mit W. gekocht, so bleiben am Eiweiß nur Spuren von J zurück. Auch, wenn man durch die mit KJ versetzte Eiweißlsg. einen galvanischen Strom leitet, so daß J frei wird, und Jodsubstitution eintreten kann, liefert die Extraktion ein gleiches Ergebnis. Dagegen läßt sie, auf Schilddrüsengewebe oder -saft angewandt, die Hauptmenge des J beim Koagulum. Das Jod ist demnach in der Schilddrüse nicht nur an die Abbauprodd. der Eiweißoberflächen gebunden, sondern zum größeren Teile im Innern des Zelleiweißes „eingebaut". Dies erscheint den Vff. nur dadurch möglich, daß die zur Synthese des Eiweißes verwendeten Bausteine vorher jodiert wurden. „Das im Blute als Jodalkali kreisende J wird vermutlich von gewissen stark jodsalzaffinen Peptiden elektiv in die Zellen gezogen u. zunächst als Salzverb. festgehalten; hierauf dürfte durch Oxydationsvorgänge („aktiver" Sauerstoff) das J aus seinen Salzen abgespalten und in geeignete Eiweißbausteine substituiert werden. Es ist nicht wahrscheinlich, daß bei der Eiweißsynthese Salze als Salzverbb. der Aminosäuren eingebaut werden, und daß speziell das J der Schilddrüse als Alkalisalzverb. vorkommt." In der Annahme, daß J kein wesentlicher Bestandteil des Schilddrüsensekrets ist, sehen sich Vff. durch die neuen Versuchsergebnisse bestärkt. — Bei Extraktion von Drüsenpreßsaft oder Autolysat mit A. ist dessen Gehalt an W. von Wichtigkeit; mit ihm steigt die Menge der in die Fl. übergehenden jodhaltigen Abbauprodd. (Biochem. Ztschr. **96**. 260—68. 29/8. [26/5.] Zürich, Chem. Lab. der medizin. Klinik; Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**S. Bergel**, *Zur Lymphocytenlipase.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. **56**. 64; C. **1909**. I. 1343.) Vf. gibt einen weiteren direkten Nachweis der Fettspaltung infolge der Einw. lymphocytenhaltigen Materials auf Wachsplatten an. Wenn man reines, gelbes Bienenwachs mit F. 63—64° in Petrischalen gleichmäßig ausgoß und reinen, frischen, tuberkulösen Eiter, der viele Lymphocyten enthielt, tropfenweise darauf tat und bei etwa 52° für 24 Stunden in den Brutschrank stellte, so konnte eine Dellenbildung und Verflüssigung in der Umgebung der Einwirkungsstellen beobachtet werden, während die übrige Platte festblieb, und beim Erkalten in der Umgebung der Dellenbildung eine wallartige Erhebung sich bildete. Die B. einer freien Fettsäure infolge Spaltung des Wachses wurde mit Hilfe der von BENDA angegebenen Rk. nachgewiesen. Der Nachweis eines wachsauflösenden Ferments in den Lymphocyten ist aus dem Grunde besonders bemerkenswert, weil die Tuberkelbacillen zu einem beträchtlichen Teile neben Eiweiß, Neutralfett u. Fettsäure aus einer wachsähnlichen Substanz bestehen, die gegen chemische Agenzien sehr widerstandsfähig ist. (Münch. med. Wchschr. **66**. 929—30. 15/8. Berlin, Bakteriol. Abt. d. Krankenhauses am Urban.) BORINSKI.

## 4. Tierphysiologie.

**H. C. Sherman, Florence Walker** und **Mary L. Caldwell**, *Wirkung von Enzymen auf Stärke verschiedenen Ursprungs.* Verschiedene Autoren berichten über verschiedene Spaltbarkeit einzelner Stärkesorten gegenüber der einen oder der anderen Amylase. Bei den Verss. der Vff. mit den verschiedensten Amylasen — Speichel, Pankreatin, gereinigter Pankreasamylase, Malzextrakt, gereinigter Malzamylase, Takadiastase oder der gereinigten Amylase des Aspergillus oryzae — fand

sich, daß derartige Verschiedenheiten wesentlich durch Art und Menge von Verunreinigungen bedingt sein dürften. Wurden Weizen-, Mais- und Reisstärke mit sehr verd. Alkali gewaschen, so zeigten sie gleiche Angreifbarkeit. Wäscht man nur mit W., so ist Kartoffelstärke bereits nahezu rein, während die Cerealienstärken genügende Mengen fett- oder wachsartiger Stoffe zu enthalten scheinen, um die Einw. der Enzyme zu behindern. Dies gilt noch mehr von Maisstärke als Weizenstärke, womit die Ergebnisse natürlicher Verdauungsverss. (vgl. SHERMAN u. WINTERS, Journ. Biol. Chem. **35**. 301; C. **1919**. I. 385) übereinstimmen.

Kartoffelstärke wird im allgemeinen ebenso schnell oder noch etwas schneller, als Cerealienstärken, von den Enzymen gespalten, und zwar ebenso gut, wenn sie nur mit W. gewaschen war, wie in besser gereinigtem Zustande. Nur in einem Falle stand die Spaltungsgeschwindigkeit hinter derjenigen der Cerealienstärke zurück, nämlich, wenn sowohl die Stärke als das Enzym in hochgradiger Reinheit benutzt wurden. Durch geeignete Zusätze zum Verdauungsgemisch konnte dieser Neigung zu abnorm niedrigen Ergebnissen gesteuert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1123—29. Juli [5/5.] New. York, Columbia Univ., Dep. of Chemistry.) SPIEGEL.

**Anna Hopffe**, *Bakteriologische Untersuchungen über die Celluloseverdauung.* Die bisherigen Celluloseverdauer arbeiten zu langsam, als daß ihre Wrkg. für die erhebliche Celluloseverdauung der Wiederkäuer eine genügende Erklärung geben könnte. Es wurde deshalb versucht, aus dem Rinderpansen Mikroben von stärkerer Wirksamkeit zu gewinnen. Zunächst wurden aus Panseninhalt mit Hilfe vielfach variierter Nährböden gewonnene Mischkulturen auf Lösungsvermögen gegenüber Cellulose geprüft, dann die aus wirksamen Mischkulturen isolierten, regelmäßig vorkommenden Bakterienarten, schließlich zahlreiche Kombinationen von solchen. Die Ergebnisse liefern keinen Beweis dafür, daß Angehörige der n. Darmflora die Verdauung von Cellulose im Pansen des Rindes bewirken. Einige dieser Arten — *Bac. megatherium*, *Bac. Ellenbachensis*, *Bac. butyricus*, *Bac. mycoides*, *Bac. mesentericus vulgatus* und *Bact. fluorescens* — haben allerdings die Fähigkeit, unter bestimmten Vegetations- und Nährbodenverhältnissen Cellulose anzugreifen; doch war diese Fähigkeit nicht regelmäßig vorhanden, und verlor sie sich dann auch sehr bald bei Überimpfungen. Von größter Bedeutung ist jedenfalls die Zus. des Nährbodens, und da es ungemein schwierig ist, im Reagensglase die Verhältnisse herzustellen, die am Orte der natürlichen Celluloseverdauung im Verdauungsschlauche herrschen, bleibt die Möglichkeit einer Wrkg. solcher n. Darmbewohner unter den dort gegebenen Verhältnissen bestehen. Jedenfalls ist auch an die Mitwrkg. anderer Faktoren zu denken, z. B. an diejenige der massenhaft im Pansen vorkommenden Protozoen; daß diese allein die Lsg. der Cellulose bewirken sollten, erscheint der Vf. nicht wahrscheinlich, am wahrscheinlichsten vielmehr, daß bisher von ihr nicht gezüchtete Bewohner des Verdauungsschlauchs beteiligt sind. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **83**. 374—86. 15/8. Dresden, Tierärztl. Hochschule, Physiol. Inst.) SPIEGEL.

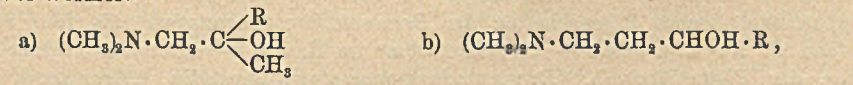
**Bruno Leichtentritt**, *Die Wärmeregulierung neugeborener Säugetiere und Vögel.* Die Gaswechselverss. des Vfs. zeigen, daß bei den Säugetieren im Augenblick der Geburt die Wärmeregulierung nicht immer schon völlig ausgebildet ist; sie wird es aber bald. Bei jungen Vögeln, wenigstens bei den Nesthockern (Sperlingen) ist die Unvollkommenheit der Wärmeregulierung 2 Wochen und länger. Dabei sind die Tiere durch die Abkühlung und durch das Sinken ihrer Eigentemp. und ihres O-Verbrauches nicht gefährdet. (Ztschr. f. Biologie **69**. 545—63. 1/7. [20/1.] Hamburg, Physiol. Inst. der Univ. Allgem. Krankenhaus Eppendorf.) RONA.

**B.-G. Duhamel**, *Speicherung der intravenös eingeführten kolloidalen Metalle und Metalloide in der Leber.* 15 Min. nach intravenöser Injektion bestimmter kleiner Mengen kolloidaler Metalle (Ag, Pt, Cu, Hg, Fe) oder Metalloide (Se) bei Kaninchen fand sich der Hauptanteil, meist mindestens $^2/_3$, in der Leber wieder. Bei Pt, besonders aber beim Ag, findet man mikroskopische Depots in den Sternzellen (KUPFFERsche Zellen) der Leber, in den anderen Fällen ist der Sitz der Speicherung in der Leber nicht genauer anzugeben. (C. r. soc. de biologie **82**. 724—26. [21/6.*].) RIESSER.

**Werner Lipschitz**, *Zur Frage der Permeabilität des Lungenepithels für Ammoniak.* Die unter allen Kautelen in die Lunge gebrachten Ammoniak- oder Äthylaminmengen gehen zu einem nicht unerheblichen Teil in die Blutbahn über, in der um so höhere Werte gefunden werden, je länger und in je höherer Konz. das Gas geatmet wird. Die behauptete Unfähigkeit des Lungenepithels, Ammoniak durchzulassen, besteht demnach nicht. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **176**. 1—10. 21/6. [10/3.] Frankfurt a. M., Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RONA.

**Ch. Dubois** und **L. Boulet**, *Wirkung von Natriumcarbonat auf die Blase.* Injektion von Natriumcarbonat- und Bicarbonat (71,5 g $Na_2CO_3$ und 46,5 g $NaHCO_3$ in 1000) wirkt nicht nur auf die Gefäße kontrahierend, sondern erregt auch die Kontraktionen der Blase. Zufuhr durch die Arterien wirkt erheblich stärker als durch die Venen. Diese Druckerhöhung in den Gefäßen wie in der Blase tritt auch am enthirnten Tier nach der Sodainjektion auf, wird daher als periphere Wrkg. gedeutet. (C. r. soc. de biologie **82**. 745—46. [14/6.*]. Réun. biol. de Lille.) RIESSER.

**L. Launoy** und **Y. Fujimori**, *Zur Kenntnis einiger Lokalanaesthetica.* Es wurden die benzoylierten Derivv. einer Anzahl von Aminoalkoholen untersucht von der Formel:



a) $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C\begin{cases} R \\ OH \\ CH_3 \end{cases}$ b) $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot R$,

in denen R ein Radikal der Fettreihe oder der aromatischen war. Die beiden Gruppen unterscheiden sich insofern, als a) tertiäre, b) sekundäre Alkohole darstellt, erstere Gruppe eine verzweigte, letztere eine normale Kette von C-Atomen führt und endlich die Stellung der OH- und der $NH_2$-Gruppe zueinander in beiden Fällen verschieden ist.

Aus der ersten Reihe, zu der das Stovain gehört, wurden die Derivv. des 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Amyl-, 2-Phenyl- und 2-Benzylpropanols untersucht; aus der zweiten Reihe, zu der das Tropacocain zählt, Derivv. des 3-Äthyl- und 3-Amylpropanols. Die toxische Wrkg. wurde an Fröschen, die Wrkg. auf Blutkörperchen an den Erythrocyten des Kaninchens, die anästhesierende am N. ischiadicus des Frosches geprüft. Was die Giftigkeit anbelangt, so ist die zweite Reihe (b) merklich weniger toxisch als die erste. Weiterhin sind die $C_5$-Derivv. der Fettreihe die giftigsten. Endlich sind die Benzylderivv. den Phenylderivv. an Giftigkeit überlegen. Die hämolytische Wrkg. auf rote Blutkörperchen steigt mit dem Molekulargewicht; auch scheint sie mit zunehmendem gegenseitigem Abstand der OH- und $NH_2$-Gruppe zu wachsen. Was endlich die anästhesierende Wrkg. betrifft, so sind die Derivv. der tertiären Alkohole denen der sekundären überlegen. In der ersteren Gruppe ist wiederum das Maximum bei dem $C_5$-Alkohol erreicht. (C. r. soc. de biologie **82**. 732—36. [21/6.*].) RIESSER.

**L. Boulet**, *Antagonismus von Chloral und Bariumchlorid.* Frühere Versuche (C. r. soc. de biologie **76**. 355) hatten erwiesen, daß die rhythmische Bewegung

des überlebenden Ureters durch Chloral in geeigneter Dosis selbst dann gehemmt wird, wenn sie durch $BaCl_2$ vorher angeregt war, während doch die Erregbarkeit erhalten blieb. Analoge Verss. wurden neuerdings über das Verhalten der Herzspitze gegenüber der antagonistischen Wirkung der beiden Gifte angestellt. Wurde am lebenden Tier zuerst Chloral und nach einigen Min. $BaCl_2$ injiziert, so zeigte die isolierte Herzspitze keine rhythmische Kontraktion, reagierte aber auf jeden Reiz mit einer Zusammenziehung. Daraus wird geschlossen, daß Chloral u. $BaCl_2$ an derselben Stelle, nämlich an nervösen Elementen, angreifen. (C. r. soc. de biologie **82**. 743—44. [14/6.*] Réun. biol. de Lille.) RIESSER.

G. L. Dreyfus, *Silbersalvarsan bei luetischen Erkrankungen des Nervensystems.* Nach Mitteilungen über die Technik der Anwendung und Dosierung berichtet Vf. über die Wrkg. des Silbersalvarsans. Die besten Erfolge wurden bei Behandlung von Kranken mit Lues des Zentralnervensystems im Frühstadium erzielt. Schon nach wenigen Einspritzungen verschwanden die subjektiven Beschwerden völlig, die objektiven gingen nach 1—2 Wochen zurück. Auch auf den Liquor wird eine günstige Wirkung ausgeübt. Ähnlich sind die Ergebnisse bei der Lues cerebrospinalis des Tertiärstadiums. Dagegen zeigte sich, daß Tabeskranke gegen das Silbersalvarsan empfindlicher sind als gegen andere Salvarsanpräparate. In zahlreichen Fällen wurde allerdings auch bei dieser Krankheitsform die Silbersalvarsankur mit sehr gutem Erfolg durchgeführt. Bei nicht luetischen Erkrankungen (multipler Sklerose, LANDRYscher Paralyse, Malaria tropica) wurden gute Ergebnisse erzielt. (Münch. med. Wchschr **66**. 864—69. 1/8. Frankfurt a. M., Abt. u. Poliklinik f. Nervenkranke i. Städt. Krankenhaus.) BORINSKI.

H. Boruttau, *Versuche über die pharmakologischen Eigenschaften der Brenzcatechinmonoacetsäure.* 1. Mitteilung. Vf. berichtet über seine Versuche über die pharmakologischen Eigenschaften der *Brenzcatechinmonoacetsäure* (als freie Säure, dann als Na- u. Ca-Salz — als „Calcibrom" im Handel — untersucht), ferner über die der Phenetidinverb. (*Brenzcatechinmonoacetparaphenetidin*, „*Bromacetin*" des Handels; fast unl. in k. W., ll. in h. A., schm. bei 150°) und über die des *Brenzcatechinmonoacetanilids* („*Bromanilid*" des Handels; unl. in k. W., wl. in A., F. bei 165°). Was die Ausscheidung der freien Säure anlangt, so erfolgt diese beim Menschen (u. beim Hunde) schnell als solche im Harn, während beim Kaninchen Paarung mit Glykokoll zu einer der Salicylsäure entsprechenden Doppelverb. stattfindet. Bemerkenswert ist der Einfluß auf den Gesamt N, der eine auffällige Verminderung erfährt und eine vermehrte Harnsäureausscheidung am Tage der Verabreichung. Ähnlich verhalten sich die Phenetidin- und die Anilinverb. der Säure. Was die temperaturherabsetzende Wirkung anlangt, so steht die Säure als Antipyreticum dem Antipyrin näher als der Salicylsäure. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 298—306. 22/7. Berlin, Physiol.-chem. Abt. des städt. Krankenhauses im Friedrichshain.) RONA.

S. Ehrmann, *Über die klinische Verwendbarkeit des Novasurols zur Syphilisbehandlung.* Bericht über günstige Erfahrungen mit Novasurol. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 27. 23/9. II. Dermatolog. Abt. d. Allg. Krankenhauses. Sep. vom Vf.) BORINSKI.

R. Matzenauer, *Über Novasurol.* Novasurol hat sich nach den klinischen Erfahrungen bei der Anwendung als intramuskuläre Injektion als relativ schmerzloses und verläßliches Mittel ohne unangenehme Nebenwrkg. erwiesen. (Wien. med. Wchschr. **1919**. Nr. 27. 23/9. Graz. Dermatol. Univ.-Klinik; Sep. v. Vf.) BORINSKI.

**Paul von der Porten**, *Über Hg-Spritzkuren in der ambulanten Behandlung.* Vf. empfiehlt bei der kombinierten Quecksilber-Salvarsankur als geeignetstes Hg-Präparat *Novasurol* zu verwenden. Es leistet, in genügenden Mengen angewandt, annähernd dasselbe wie die Schmierkur, besonders wenn man eine oder zwei Injektionen mit Kalomel nachfolgen läßt. (Dermatol. Zentralbl. **22**. Nr. 10. 23/9. Hamburg; Sep. v. Vf.). BORINSKI.

**Jacques Neumann**, *Foudroyante Gasphlegmonen nach subcutanen Kaffeininjektionen.* Das in letzter Zeit häufig beobachtete Auftreten von Gasphlegmone nach Einspritzung von Kaffeinlsgg. hat den Verdacht aufkommen lassen, daß das Kaffein ein besonders günstiges Nährmedium für den Gasbacillus ist. Vf. teilt diese Ansicht nicht. Er glaubt, daß das Kaffein mehr als die anderen Analeptica leichte Gewebsnekrosen hervorruft. Durch diese Nekrosenbildung werden besonders günstige Vorbedingungen für die Infektion mit dem Gasbrandbacillus geschaffen, und daher führt das Kaffein häufiger als andere Mittel zur Gasphlegmone. Eine Anzahl derartiger Fälle wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **66**. 900—2. 8/8. Hamburg-Barmbeck. I. Med. Abt. d. Allg. Krankenhauses.) BORINSKI.

**Carl Ed. Cahn-Bronner**, *Unterschiede im Verhalten des Chinins bei oraler und subcutaner Einverleibung in den menschlichen Körper.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Ergebnissen: Aus dem Schwellenwert der Kaliumquecksilberjodidrk. kann man bei quantitativen Arbeitsmethoden kleinste, nicht mehr wägbare Chininmengen zuverlässig ihrer Größenordnung nach abschätzen. Bei subcutaner Chininjektion wird ein Chinindepot unter der Haut errichtet. Bei Resorption aus diesem Depot wird eine viel höhere Chininkonzentration im Blut erreicht und für mehrere Stunden auf einer Höhe gehalten, als sie bei einer Resorption aus dem Darm zu erzielen ist. Nach mehrfachen Injektionen tritt eine Kumulation im Blute ein. — Das Chinin reichert sich in den Organen an und ist in einigen noch zu einer Zeit zu finden, wo es im Blute längst nicht mehr nachweisbar, und seine Ausscheidung durch die Nieren praktisch beendigt ist. Die pneumonisch infiltrierte Lunge enthält noch nach 4 Tagen das Chinin in einer Konzentration, die die höchste im Blute überhaupt beobachtete noch übertrifft. Der Pneumoniker scheidet mit seinem Auswurf noch lange Zeit nach der Injektion kleine Chininmengen aus. — Die Ausscheidung durch die Nieren ist nach subcutaner Injektion nur verzögert, nicht verringert. Es tritt also keine vermehrte Zerstörung des Chinins im Körper ein. Bei späterem Beginn und geringerem Anfangswert zieht sich die Ausscheidung über eine längere Zeit hin. Bei verzögerter Lsg. des Lungeninfiltrates können außerordentlich lange geringste Chininspuren nachgewiesen werden. — Zwischen Chinin u. den Leukocyten müssen besondere Beziehungen bestehen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 307—29. 22/7. Straßburg i. E., 2. med. Abt. des Bürgerspitals u. ein Festungslazarett.) RONA.

**Fritz Weinberg**, *Über die Wirkung der Saponine und Sapogenine auf das isolierte Kaltblüterherz.* Wie die Verss. zeigen, haben fast alle untersuchten Saponinsubstanzen (Digitonin, Gitamin, Cyclamin, Saponalbin, Suilacin, Sapindussaponin, Saponin Sthamer, Herniariasaponin, Senegin, Saponin der Polygala amara, Eupatoxin, Rebaudin, Spinatsamen-, Büchsenspinat-, Futterrübensaponin u. a. m.) eine Wrkg. auf das isolierte Kaltblüterherz, mit Ausnahme von Eupatorin u. dem neutralen Sapogenin des Spinatsamens. Zum Teil wirken sie stark giftig noch bei sehr hoher Verdünnung (vgl. Tabelle im Original); fast immer tritt bei noch stärkerer Verdünnung eine Steigerung der Herztätigkeit ein, die bei weiterem Zufügen der Substanz nachläßt u. schwächend auf das Herz wirkt. Die Sapogenine zeigen

fast immer eine sehr viel geringere Wrkg. Nur beim neutralen Saponin der Polygala amara u. seinem Saponin ist ein Unterschied in der Wrkg. kaum zu erkennen. Das Rebaudinsapogenin und das Sapogenin des neutralen Senegasaponins wirken stärker als ihre Muttersubstanz. — Rebaudinsapogenin wirkt bei 1 : 5000 giftig, das Rebaudin aber zeigt erst bei 1 : 2500 eine Schwächung. Das Saponin des neutralen Senegasapogenins zeigt bei 1 : 25000 Abfall, das Senegin erst bei 1 : 2500. Die Wrkg. der Glycyrrhizinsäure RIEDEL u. der zerkochten Glycyrrhizinsäure ist fast gleich. Das neutrale Sapogenin des Büchsenspinats wirkt 10-mal stärker als saures Sapogenin des Büchsenspinats. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 153 bis 214. 22/7. Rostock, Pharmakol. u. physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

**M. Doyon**, *Wirkung des Peptons beim Hunde nach Ausschaltung der Leber.* Die Injektion von Pepton bewirkt beim Hunde, dessen Leber aus der Zirkulation ausgeschaltet ist, in seltenen Fällen ein völliges Ausbleiben der Koagulation des Blutes. Meist gerinnt das Blut anscheinend in normaler Weise, doch löst sich das Gerinnsel schnell wieder auf. Die Leber spielt also zwar eine überwiegende, aber nicht ausschließlich maßgebende Rolle bei den Gerinnungserscheinungen nach Peptoninjektion. (C. r. soc. de biologie **82**. 736—37. [21/6.*].) RIESSER.

**Paul Lindig**, *Das Casein als Heilmittel. Ein Beitrag zur Frage nach dem Wesen und dem wirksamen Faktor der Milchtherapie.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die bisherigen Erfahrungen, die mit der Proteinkörpertherapie, besonders bei Anwendung von Milch gewonnen wurden. Die Milchtherapie darf jedoch mit der Proteinkörpertherapie nicht identifiziert werden, da es bisher noch unbekannt war, welchem von den Bestandteilen der Milch die therapeutische Wirksamkeit zuzuschreiben ist. Vf. ist mit VON DEN VELDEN der Ansicht, daß das Wesen der Proteinkörpertherapie darauf beruht, daß fermentative Prozesse in unspezifischer Weise am Ort des Krankheitsprozesses aktiviert werden. Es wurde dort starke vasomotorische Rk. beobachtet, die mit vermehrtem Lymphstrom und Leukocytenanhäufung einherging. Ein Nachteil der Milchbehandlung liegt in der schlechten Dosierbarkeit der Milch infolge ihrer wechselnden Zus. Störend ist auch der Umstand, daß die Milch nur subcutan oder intramuskulär angewendet werden kann. Nach intravenöser Zufuhr sind Todesfälle beobachtet worden. Vf. teilt Beobachtungen mit, aus denen er den Schluß zieht, daß das wirksame Prinzip der Milch das Casein darstellt. Aus diesem lassen sich Lsgg. herstellen, die die angeführten Nachteile der Milch nicht zeigen. Es wird ein Fall von Puerperalfieber beschrieben, der durch intravenöse Einspritzung einer 5%ig. Caseinlsg. geheilt wurde. Die Herst. der Caseinlsg. hat die Chemische Fabrik von HEYDEN, Radebeul-Dresden, übernommen, die die Lsg. in Ampullen von 1 ccm steril eingeschmolzen zur Verfügung hält. (Münch. med. Wchschr. **66**. 921—24. 15/8. Freiburg i. Br., Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

**M. Greenwood, C. Hodson** und **A. E. Tebb**, *Bericht über den Stoffwechsel von Munitionsarbeiterinnen.* Der Energieverbrauch von in Munitionsfabriken mit verschiedenen Arten von Arbeit beschäftigten Arbeiterinnen wurde durch Unters. der Ausatmungsluft für je 1 Min. und 1 qm bestimmt. Die daraus errechneten Gesamtwerte zeigen erhebliche individuelle Schwankungen, doch lassen sich vier Arbeitsgruppen unterscheiden, für die sich Mittelwerte von 100, bezw. 125, 160 u. 180 Cal. pro qm u. Stde. ergeben. Diesen entsprechen Werte des Arbeitsenergiebedarfs in 7 Std. von 1120, bezw. 1400, 1792 u. 2016 Cal., somit ein Gesamtbedarf von 2530, bezw. 2810, 3200 u. 3425 Cal., denen zur Berechnung des Calorienbedarfs in der Nahrung noch, wie üblich, 10% zuzurechnen sind. Es ergibt sich dann ein Bedarf

von 2810, bezw. 3120, 3550 u. 3805 Cal., die den Arbeiterinnen der betreffenden Gruppen täglich in der Nahrung zuzuführen sind. — Am Schlusse wird das Verhältnis der für Deckung des Nahrungsbedarfs nötigen Geldmittel zum Lohne erörtert. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **91**. 62—82. 6/8. [29/4].) SPIEGEL.

**Robert Pohl**, *Über die Notwendigkeit der Erdung von Laufschienen elektrischer Krahne und die Empfindlichkeit der Pferde gegen elektrische Ströme.* Es wird über einen Unfall berichtet, aus dem hervorgeht, daß man selbst bei sehr niedrigen Betriebsspannungen für eine wirksame Erdung der Laufschienen elektrischer Krahne zu sorgen hat. Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Pferde gegen elektrische Ströme trifft dies ganz besonders für auf der Erde liegende Schienen zu. Sodann werden die Ergebnisse einer Messung des Übergangswiderstandes des Pferdehufes, verglichen mit dem des Felles, mitgeteilt, aus dem hervorgeht, daß der beschlagene Huf die kritische Kontaktstelle des Pferdes ist. (Elektrotechn. Ztschr. **40**. 439. 4/9. Berlin.) J. MEYER.

**Franz Jaeger**, *Ist das Tenosin ein brauchbarer Secaleersatz?* Nachdem die Anwendung der beiden hauptsächlich für die Wrkg. auf den Uterus in Betracht kommenden Substanzen des Mutterkorns, des *p-Oxyphenyläthylamins* und des *β-Imidazolyläthylamins*, je für sich zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt hatte, hat Vf. gemeinsam mit den Farbenfabriken vorm. BAYER & Co. systematisch Kombinationen beider geprüft und am geeignetsten die jetzt als Tenosin eingeführte gefunden, die in 1 ccm 0,000125 g des ersten und 0,00625 g des zweiten Bestandteils enthält. Es wurde damit unter Ausschaltung unerwünschter Nebenwrkgg. meist gute Secalewrkg. erzielt, wie die eigenen Erfahrungen des Vfs. und andere, in einem Literaturverzeichnis angeführte Arbeiten (vgl. auch KOSMINSKI, Dtsch. med. Wchschr. **45**. 825; C. **1919**. III. 503) zeigen. (Zentralbl. f. Gynäkol. **1919**. Nr. 29. 23/9. München. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**I. Traube**, *Zu den Theorien der Narkose.* Die Haftdrucktheorie ist der Lipoidtheorie für die Erklärung der narkotischen Wrkg. überlegen. Es wäre noch zu prüfen, ob die Haftdrucktheorie zu ersetzen oder zu modifizieren ist durch die Annahme, daß man das Wesen des narkotischen Zustandes in einer Permeabilitätsverminderung (HÖBER, WINTERSTEIN) anstatt in einer Permeabilitätserhöhung zu suchen hat. Frühere Verss. zeigen, daß die Geschwindigkeit der Gelatineauflösung der narkotischen Kraft vollkommen parallel geht; es wäre demnach sehr auffallend, wenn zwischen der Quellfähigkeit von Kolloiden u. der narkotischen Kraft der Narkotica nicht ein ursächlicher Zusammenhang bestände. Die Verss. von WINTERSTEIN (vgl. Biochem. Ztschr. **75**. 48 u. 71) sind nicht geeignet, die aus der Parallelität von Quellung und narkotischer Wrkg. gezogenen Schlüsse auf eine Permeabilitätserhöhung zunächst für W. zu widerlegen. — Was den Erregungszustand bei der Narkose anlangt, so liegt die Annahme nahe, daß, wenn in dem einen etwa narkotischen Stadium eine durch die Narkotica durch Sensibilisation hervorgebrachte Flockung (Dispersitätsverminderung) gewisse Fermente unwirksam macht, im Erregungsstadium kleinere Mengen derselben Narkotica möglicherweise den umgekehrten kolloid-physikalischen Vorgang auslösen könnten, und ebenso dürften die Verhältnisse sich darstellen in bezug auf die quellend und entquellend wirkenden verschiedenen Substanzmengen der Narkotica. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **176**. 70—83. 21/7. [24/3.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) RONA.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Wolfgang Pauli**, *Zur Theorie der Muskelkontraktion.* Entgegnung gegen Baur (Biochem. Ztschr. **94**. 44; C. **1919**. III. 204.) Dieser hat dem Vf. Behauptungen zugeschrieben, die er nicht aufgestellt hat, während die von Baur aus der Veröffentlichung von Herzfeld und Klinger entnommene Darlegung im wesentlichen aus der Arbeit des Vfs. stammt. (Biochem. Ztschr. **96**. 362—63. 29/8. [2/6.] Wien, Univ.-Lab. f. physikal.-chem. Biologie.) Spiegel.

**Arthur Mayer**, *Über funktionelle Insuffizienz der Bauchspeicheldrüse.* (Nach Beobachtungen im Felde.) Bei gewissen Dispositionen (Anacidität des Magensaftes, Thyreoidismus, allgemeine nervöse Reizbarkeit) versagt das Pankreas funktionell. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 273—97. 22/7.) Rona.

**E. Becher**, *Über Rest-N-Anhäufungen in der Muskulatur bei nephrektomierten Hunden und über gesteigerten Eiweißzerfall bei völliger Anurie.* In der Muskulatur befindet sich normalerweise viel mehr nicht koagulabler N als im Blut. Nach der Nephrektomie steigt der Rest-N im Blut etwas stärker an als in der Muskulatur. Das gesamte Muskelgewebe des ganzen Körpers speichert dabei aber erheblich mehr Rest-N auf als die Gesamtmenge. Die im Blut und in den Muskeln bei völliger Anurie sich ansammelnden Mengen von nicht koagulablem N sind ebenso groß und meistens sogar größer als die in derselben Zeit vom nicht nephrektomierten Tier im Hungerzustande ausgeschiedenen. Das deutet auf einen nach der Nephrektomie stattfindenden vermehrten Eiweißzerfall hin. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **20**. 149—52. 22/7. Gießen. Mediz. Klinik.) Rona.

**Martin Gildemeister**, *Über elektrischen Widerstand, Kapazität und Polarisation der Haut. I. Versuche an der Froschhaut.* Bei der Veränderlichkeit des elektrischen Leitungswiderstandes der Haut handelt es sich nach eingehenden Unterss. des Vfs. um Polarisation u. nicht um elektrostatische Kapazität. (Pflügers Arch. d. Physiol. **176**. 84—101. 21/7. [29/3.] Berlin. Physikal. Abt. des physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

**Martin Gildemeister** und **Schükri Jussuf**, *Über die angebliche einseitige Ionendurchlässigkeit der Froschhaut.* Die Ergebnisse von Bayliss (Biochem. Ztschr. **11**. 226; C. **1909**. I. 93) konnten bei Vermeidung naheliegender Versuchsfehler nicht bestätigt werden; Froschhaut unter möglichst natürlichen Bedingungen zeigte keine irreziproke Leitfähigkeit. Die von Bayliss erhaltenen Ausschläge waren wahrscheinlich durch Polarisation der Elektroden bedingt. Nach einer von Brandes (Elektrotechn. Ztschr. **1906**. 1015) aufgestellten Theorie läßt sich voraussagen, daß die durch Gleichstrom polarisierte Haut (wahrscheinlich auch andere tierische Teile) Wechselströme teilweise gleichrichten muß. Diese Folgerung wurde für Froschhaut bestätigt. Der Grund dafür liegt formal in der Krümmung der Stromspannungskurve, die wiederum durch die Polarisation, vielleicht auch durch die Stromwärme (?) hervorgerufen wird. Die Krümmung der Kurve macht auch den sogen. Fleischlschen Effekt formal verständlich. — Es wird noch besonders betont, daß man aus Gleichrichterwrkgg. nicht ohne weiteres Schlüsse hinsichtlich Ionenwanderungsgeschwindigkeiten ziehen kann. (Biochem. Ztschr. **96**. 241—47. 29/8. [10/6.] Berlin, Physiol. Inst. d. Univ., Physikal. Abt.) Spiegel.

**Cl. Gautier**, *Physiologische und parasitologische Untersuchungen über die Larven schädlicher Lepidopteren. Über das Blut einiger Raupen.* Beschreibung des Ab-

sorptionsspektrums vom Blut verschiedener Raupen; es ist in der Mehrzahl der Fälle durch einen starken Streifen im Rot charakterisiert. Die Bräunung des in frischem Zustand grünen Blutes beim Stehen an der Luft spricht für Ggw. von Oxydasen. Albumin u. Globulin, letzteres kein Fibrinogen, werden durch die üblichen Fällungsrkk. nachgewiesen, die Koagulationstemp. in einem Falle zu 65° bestimmt. Spontane Gerinnung wurde in mehreren Fällen beobachtet. (C. r. soc. de biologie **82**. 722—23. [21/6.*].) Riesser.

**Rouzaud**, *Schwankungen des Harnstoff- und Zuckergehalts im Blut unter dem Einfluß der Narkose.* 24 Stdn. nach Operationsnarkosen war die Menge des Harnstoffs und des Zuckers im Blut der Patienten fast regelmäßig erhöht. Nach Chlf.-Narkose betrug die durchschnittliche Zunahme für Glucose 0,22 g im Liter, für Harnstoff 0,27 g. Nach Ä.-Narkose war die Zunahme geringer: 0,15, bezw. 0,12 g. (C. r. soc. de biologie **82**. 727—28. [21/6.*].) Riesser.

**I. Voigt**, *Über das Verhalten geschützter Silberhydrosole in Elektrolytlösungen und Blutserum.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. **62**. 280. **63**. 409. 497; C. **1914**. II. 65. 338.) Wurden dünne Lsgg. der früher als zu Injektionszwecken besonders geeignet befundenen Präparate *Collargol* und *Dispargen* mit Ringerscher Lsg. in absteigender Konz. zusammengebracht, so traten Änderungen der Farbe ein, die bei Zusammenbringen mit entsprechenden Mengen W. sich nicht geltend machen. Bei Collargol war es außer Hellerwerden ein mehr roter Farbton bei stärkeren Verdünnungen der Ringerschen Lsg. ohne merkliche Änderung der Klarheit im durchfallenden u. des Ansehens im auffallenden Licht. Bei Dispargen trat schon kurz nach dem Zusammenbringen mit der Ringerschen Lsg. eine mit steigender Konz. von dieser zunehmende Aufhellung ein, während sich zugleich die ursprünglich dunkelcarminrote Farbe über Zinnober, Orange, Strohgelb bis zu ausgesprochenem Hellgelb (bei $^1/_{10}$) änderte; von der Verdünnung auf $^1/_{80}$ abwärts bis $^1/_{320}$ war ein immer stärkeres Absetzen bemerkbar.

Wurde statt Ringerscher Lsg. Serum verwendet, so zeigten sich etwas andere Erscheinungen, wobei die Rkk. mit verschiedenen Seren sich auch voneinander unterschieden. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß bei verschiedenen Erkrankungen die Kolloide des Blutserums in gewisser Weise verändert werden, und es erscheint dann nicht aussichtslos — eventuell unter Verwendung von kolloidem Ag oder Au als Indicator —, bestimmte organische Kolloide zu suchen, die bei einer bestimmten Erkrankung eine bestimmte und möglichst deutliche Rk. geben. (Biochem. Ztschr. **96**. 248—59. 29/8. [24/6.] Göttingen.) Spiegel.

**L. Borchardt**, *Über leistungssteigernde Wirkungen des Adrenalins und Hypophysins.* Eine Reihe von Adrenalinwrkgg. lassen sich als eine Protoplasmaaktivierung im Sinne Weichardts auffassen. Es wird über Verss. berichtet, die angestellt wurden, um den Einfluß des Adrenalins auf die Agglutininbildung festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Versuchspersonen 2—4 Wochen nach Injektion von Typhusimpfstoff 1 ccm Suprarenin subcutan injiziert. Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß die Einspritzung von Suprarenin die Typhusagglutininbildung sehr erheblich zu steigern vermochte. Diese Steigerung der Agglutinine tritt zumeist bereits nach 24 Stdn. in Erscheinung, erreicht nach 7—10 Tagen ihr Maximum und ist in der Regel nach 20 Tagen wieder verschwunden. Hiernach ist die Wrkg. des Adrenalins auf die quergestreifte Muskulatur, das Zentralnervensystem, das Blut und die blutbildenden Organe als Protoplasmawrkg. anzusehen und die Folgerung zu ziehen, daß sämtliche Adrenalinwrkgg. entweder auf Sympathicusreizung oder auf leistungssteigernden Wrkgg. beruhen. In derselben Weise

wie Suprarenin wirkt auch das Hypophysin. (Münch. med. Wchschr. 66. 870 bis 872. 1/8.) Borinski.

**S. Meyer**, *Experimentelle Studien über den Einfluß antitoxischen und normalen Pferdeserums auf die Infektion des Meerschweinchens mit lebenden Diphtheriebacillen, mit Mischkulturen von Diphtheriebacillen und Streptokokken, sowie auf die Vergiftung mit reinem Diphtherietoxin.* Die prophylaktischen und therapeutischen Fähigkeiten des antitoxischen und normalen Pferdeserums gegen die Infektion mit lebenden Diphtheriebacillen sind im Meerschweinchenvers. noch nicht oder nur unvollkommen untersucht worden. In der Annahme, daß die in der Bouillon gebildeten Gifte identisch seien mit den im menschlichen und tierischen Körper erzeugten, und daß folglich die Infektion dieses Giftes dieselben Krankheitserscheinungen auslöse, wie der in den Körper eingedrungene und dort sich vermehrende Erreger, ist bisher nur reines Toxin für die Injektionen verwendet worden. Es sollten darum die Vorgänge bei der Infektion des Meerschweinchens mit Diphtheriebacillen und ihre Bekämpfung mit antitoxischem u. normalem Pferdeserum beobachtet werden. Aus den Verss. ging zunächst hervor, daß das im menschlichen und tierischen Körper erzeugte Gift mit dem im Reagensglase gebildeten identisch war. Die Feststellung der Gleichheit der Toxine bildet zugleich einen Gegenbeweis für die Gleichheit der Antitoxine, die im menschlichen Serum durch lebende Erreger (nach spontan überstandener Diphtherie) einerseits, im Pferdeserum durch Injektion reinen Giftes andererseits erzeugt werden. Ferner geht aus den Verss. hervor, daß das normale Pferdeserum gewisse antitoxische und antiinfektiöse Kräfte besitzt. Diese reichten in 13 von 39 Fällen aus, um bei gleichzeitiger Applikation mit dem Infektionsstoff die Versuchstiere am Leben zu erhalten, und in 6 Fällen den Tod um einige Stdn. gegen den der Kontrollen zu verzögern. Gegen die Infektion mit lebenden Bacillen zeigte es sich etwas wirksamer als gegen die Intoxikation mit reinem Gift. Es gelang jedoch in keinem Falle, Mischinfektionen mit Streptokokken durch normales Serum zu paralysieren; ebensowenig besaß es vorbeugende Fähigkeiten gegenüber einer diphtherischen Infektion. Es war auch nicht möglich, schon 2—4 Stdn. nach der Infektion die schädliche Wirkung der in den Kreislauf gelangten Gifte durch das leere Serum aufzuheben. — Aus den Verss. zieht Vf. die Schlußfolgerung, daß dem normalen Serum zweifellos heilende Kräfte gegen die diphtherische Infektion innewohnen, und daß es darum nicht richtig ist, den antitoxischen Titer des Serums immer höher zu treiben u. auf diese Weise die einzuspritzende Serummenge zu verkleinern. (Münch. med Wchschr. **66**. 873—76. 1/8. Düsseldorf, Lab. d. Kinderklinik u. d. Klinik f. Infektionskrankh. d. Akad. f. praktische Medizin.) Borinski.

**A. Paillot**, *Die Karyokinetose, eine neue Immunitätsreaktion, die bei den Raupen der Makrolepidopteren beobachtet wurde.* Bei Raupen von Euproctis chrysorrhea und Lymantria dispar wurde nach Infektion mit verschiedenen Mikroben, gegen die sie widerstandsfähig sind, eine sehr starke Vermehrung der im Zustande der Mitose befindlichen Blutzellen (Makronucleocyten) festgestellt. Die Erscheinung hat nichts mit der Phagocytose zu tun, scheint aber von Bedeutung für die Immunität, vielleicht dadurch, daß diese Zellen besondere Antikörper ausscheiden. Sie wird als „Karyokinetose" bezeichnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **169**. 396—98. 25/8.) Spiegel.

**B. v Fenyvessy** und **J. Freund**, *Über intravitale Leberautolyse passiv anaphylaktisierter Meerschweinchen.* Die Ergebnisse von Hashimoto und Pick (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 89; C. **1914**. I. 2189) an aktiv anaphylaktisierten Tieren werden bei passiv (durch Sera von mit Eiereiweiß sensibilisierten Meer-

schweinchen oder von gegen dieses oder gegen Pferdeserum sensibilisierten Kaninchen) anaphylaktisierten nachgeprüft. Die Art des anaphylaktisierenden Serums bedingte keinen Unterschied im Ausfall der Verss., der im übrigen mit dem bei aktiv anaphylaktisierten Tieren in den wichtigsten Punkten übereinstimmte. (Biochem. Ztschr. **96**. 223—32. 29/8. [15/4.] Budapest, Hygien. Inst. d. Univ.) Spiegel.

W. Autenrieth, *Über den Ameisensäuregehalt des Harns, normalerweise und nach Eingabe verschiedener Substanzen.* Es wird über Verss. berichtet, die angestellt wurden, um die normale Ausscheidung der Ameisensäure im Harn des Menschen, sowie nach Einnahme von Methylalkohol, Hexamethylentetramin, Ameisensäure, Milchsäure, beide in Form ihrer Natriumsalze per os eingegeben, sowie von Traubenzucker kennen zu lernen. Sie führten zu folgenden Ergebnissen: Ameisensäure kann als ein normaler, ziemlich konstant vorkommender Bestandteil des menschlichen Harns angesehen werden; bei verschiedenen Individuen kann die in 24 Stdn. mit dem Harn ausgeschiedene Ameisensäuremenge recht verschieden sein. Bei einigermaßen gleichbleibender Ernährungsweise kann es vorkommen, daß die Ameisensäureausfuhr bei einer u. derselben Person ziemlich konstant bleibt. Der Ameisensäuregehalt des Harns eines Mannes schwankte während eines halben Jahres innerhalb kleiner Grenzen. Im Harn von zweimal 24 Stdn. fanden sich während dieses Zeitraumes 0,49—0,64, also durchschnittlich 0,562 g Ameisensäure vor; somit betrug die Ausscheidung für 1 Tag (24 Stdn.) etwa 0,28 g Ameisensäure. Eine starke Vermehrung des Ameisensäuregehaltes im Harn wird nach Genuß von Methylalkohol beobachtet. Eine erwachsene männliche Person, die im Verlaufe von 8 Tagen 80 g reinen Methylalkohol im verd. Zustande eingenommen hatte, hat während dieser Zeit 5,2 g Ameisensäure mehr ausgeschieden als unter normalen Verhältnissen. Diese Menge entspricht ungefähr 5% des eingenommenen Methylalkohols, die in Form von ameisenraurem Salz mit dem Harn zur Ausscheidung gelangten. Die höchste Menge Ameisensäure wurde erst am dritten u. vierten Tage nach der letzten Einnahme von Methylalkohol im Harn gefunden. Bzgl. der toxikologischen Unters. wird bemerkt, daß der nur qualitativ geführte Nachweis der Ameisensäure in einem Harn bei einer vermuteten Methylalkoholvergiftung nicht etwa schon genügt, um auf eine solche Vergiftung bestimmt schließen zu können. In derartigen Fällen ist eine quantitative Best. der Ameisensäure des Harns unbedingt erforderlich. Formaldehyd ließ sich nach Einnahme von Methylalkohol niemals im Harn nachweisen, wohl aber eine Spur des unverändert gebliebenen A., als im Laufe von 2 Tagen 30 g reiner Methylalkohol im stark verd. Zustande eingenommen wurden. Ameisensäure, als Natriumsalz in verd. Lsg. in den Magen eingeführt, wird im menschlichen Körper nur zum Teil oxydiert: nach Einnahme von 20 g ameisensaurem Natrium innerhalb von 2 Tagen haben sich 18% des eingenommenen Formiats im Harne der Versuchsperson vorgefunden. Der Harn reagierte während der Versuchsperiode ausgesprochen sauer. Formaldehyd, in Form von Hexamethylentetramin (Urotropin) innerlich dargereicht, bewirkte bei einem Manne keine vermehrte Ameisensäureausscheidung. Als an vier aufeinderfolgenden Tagen je 2,5 g, also im ganzen 10 g Hexamethylentetramin eingenommen wurden, war die normale Ausscheidung der Ameisensäure nicht nur nicht vergrößert, sondern sogar nicht unwesentlich erniedrigt. Das Destillat des mit Phosphorsäure stark angesäuert gewesenen Harns enthielt reichlich Formaldehyd. Höchstwahrscheinlich geht Urotropin als solches in den Harn über. Die gemachte Beobachtung spricht gegen die Anschauung verschiedener Autoren, daß die B. der Ameisensäure im Tierkörper aus Methylalkohol und anderen Stoffen über den Formaldehyd gehe. — Milchsäure, als Natriumsalz eingenommen, gehört nicht zu den typischen Ameisensäurebildnern im menschlichen Organismus, denn selbst nach Einnahme von 50 g

milchsaurem Natrium innerhalb von zwei Tagen war die normale Ameisensäureausscheidung nur ganz unwesentlich, u. zwar nicht immer vermehrt. Auch Traubenzucker bildet im Körper keine Ameisensäure. — Von DAKIN (Journ. Biol. Chem. **14**. 351) ist mitgeteilt worden, daß per os oder intravenös eingeführte Kohlenhydrate, besonders die Glucose, die Ameisensäureausscheidung durch den Harn stark vermehren. Vf. hat eine Versuchsperson an einem Tage 150 g reinen Traubenzucker einnehmen lassen, ohne daß eine erhebliche Steigerung des Ameisensäuregehalts im Harn festgestellt werden konnte. (Münch. med. Wchschr. **66**. 862—64. 1/8. Freiburg i. B., Mediz. Abt. d. chem. Univ.-Lab.) BORINSKI.

**Otto Fürth** und **Hedwig Kozitschek**, *Über den Energiegehalt des menschlichen Harnes bei chronischer Unterernährung und bei kachektischen Zuständen. Zugleich ein Beitrag zur Methodick der Harncalorimetrie.* Die Harncalorimetrie wurde im großen ganzen in der von HÄRI und WEISER, sowie von A. LOEWY beschriebenen Weise mittels der BERTHELOTschen Bombe ausgeführt. Einige ausführlich beschriebene Vereinfachungen betreffen wesentlich die Art des Eintrocknens — schnelles Eindampfen zum Sirup, dann Einkneten von 1—2 g Kieselgur u. Trocknung im Vakuum bei Zimmertemp. —, die Anordnung bei der Verbrennung — Anwendung eines geräumigen Platintiegels auf einer Kieselgurunterlage —, die Zündvorrichtung und Abmessen (statt Wägen) des Calorimeterwassers.

Für den Harn chronisch unterernährter Individuen ergab sich bei an sich niedrigem N- und Energiegehalte eine ausgesprochene Tendenz zur Erhöhung des calorischen Quotienten Cal./N (9—13,3). Der Verlust an Energie durch den Harn betrug 2,7—10,8% der mit der Nahrung aufgenommenen gegenüber $3^1/_2$—$4^1/_2$% bei normaler Ernährung. Die oben erwähnte Tendenz des calorischen Quotienten fand sich noch stärker ausgesprochen bei Harnen in kachektischen Krankheitszuständen verschiedener Art (10,3—14,5), am stärksten bei Mastdarmkrebs, metastasierendem Sarkom, perniziöser Anämie u. Sepsis. Es liegt nahe, die Erscheinung mit einer Mehrausscheidung der zur Gruppe der *Oxyproteinsäuren* gehörenden Schlackenstoffe in Zusammenhang zu bringen, falls sie nicht etwa durch vermehrte Ausscheidung von Hippursäure oder von Acetonkörpern usw. bedingt ist. Die Berechtigung der ersten Vermutung ergibt sich daraus, daß der calorische Quotient der „Barytfraktion", bei n. Friedensmischharn zu 38 gefunden, aus Unterernährungs- und Kachexieharnen zu 40—57 ermittelt wurde, während er für Harnstoff nur 5,42, für $NH_3$ 6,50, für Harnsäure 8,22, für Kreatinin 11,40 beträgt. (Biochem. Ztschr. **96**. 297—324. 29/8. [26/5.] Wien, Physiol. Inst. d. Univ., Chem. Abt.) SPIEGEL.

**G. Heuyer**, *Notiz über die Cytologie und Bakteriologie der Cerebrospinalflüssigkeit bei Fleckfieber.* Im akuten, insbesondere dem delirierenden Stadium des Fleckfiebers weist die Cerebrospinalflüssigkeit folgende Merkmale auf: Überdruck, Beeinträchtigung der Klarheit, Vermehrung des Eiweißgehalts und der Leukocyten. Bemerkenswert ist besonders das Vorwiegen der Polynucleären gegenüber den Lymphocyten im Verhältnis 3 : 1; daneben findet man einige große mononucleäre Makrophagen und Endothelzellen. Regelmäßig wurde in den Ausstrichen in sehr geringer Zahl ein meist intrazellulär, oft aber auch extrazellulär liegender, grampositiver Diplococcus gefunden, der sich deutlich vom Meningococcus unterscheidet. Er konnte aus steril entnommener Lumbalfl. auf Bouillon gezüchtet werden. (C. r. soc. de biologie **82**. 729—31. [21/6.*].) RIESSER.

---

Schluß der Redaktion: den 3. November 1919.