

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

B. Heymann, *Friedrich Bayer* †. Nachruf. (Ztschr. f. angew. Ch. **33**. 169 13/7. [24/6.] Elberfeld.) JUNG.

Hans Goldschmidt, *H. T. von Böttinger* †. Nachruf. (Chem.-Ztg. **44**. 525 15/7. Berlin-Grunewald.) JUNG.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Natur der Kräfte zwischen Atomen in festen Stoffen*. Es wird die jetzt angenommene Struktur der Atome erörtert mit besonderer Berücksichtigung der Kräfte, die zwischen den Atomen tätig sind. Nur die Anordnung der äußeren Elektronen hat einen Einfluß auf die Erscheinungen, die als chemisch bezeichnet werden. Die Anordnung der inneren Elektronen kann aus chemischen Beobachtungen allein nicht erschlossen werden. Von Bedeutung ist die noch unerklärliche Neigung der Elektronen, sich zu je acht oder zweimal acht zusammenzulagern. Es werden dann verschiedene Verbb. mit besonderer Berücksichtigung der Natur der Kräfte, die sie hervorbringen, besprochen. Alle Verbb. liegen zwischen den Extremen polar und nichtpolar. Die festen Stoffe werden gemäß der Natur ihrer Verbindungskräfte in molekülbildende, polare und Valenzverbb. eingeteilt. Schließlich werden die Erscheinungen der Adsorption, Löslichkeit, Ionisation in Lsgg., B. von Komplexionen und der Molekülkomplexe erörtert. (Journ. Washington Acad. of Sciences **9**. 565—92. 19/11. 1919. Washington, CARNEGIE-Inst.) J. MEYER.

Schenck, *Der Bau der Atome*. Darst. der Lehre von den Atomkernen mit Anwendung auf Isotopie u. Elementenzerlegung. (Umschau **24**. 337—40. 22/5.) BYK.

Hans Thirring, *Atombau und Krystalsymmetrie*. Hinsichtlich der Symmetrie unterscheidet Vf. zwischen Punkt- und Atomgittern. Unter den ersteren werden Raumgitter verstanden, die mit mathematischen Punkten oder, was für die Symmetrie auf dasselbe hinauskommt, mit Kugeln besetzt sind. Atomgitter sind hingegen Raumgitter, die mit Atomen bestimmter Symmetrie in bestimmter Orientierung besetzt sind. Zu jedem Atomgitter gibt es hiernach ein und nur ein zugehöriges Punktgitter; umgekehrt kann man jedoch jedem Punktgitter unendlich viele Raumgitter zuordnen. Die Kante des Elementarwürfels für das Atomgitter ist nicht wie beim Punktgitter der Abstand zweier nächster gleicher Atome, sondern der zweier nächster gleicher u. gleich orientierter Atome. Die Kante des Elementarwürfels ist im zweiten Falle ein ganzes Vielfaches von derjenigen im ersten Falle. Die Resultate der BRAGGSchen Röntgenanalyse geben das Punktgitter, aber nicht das Atomgitter eines Krystalles; daraus erklärt es sich, warum man etwa für KCl ein Gitter erhält, das einer anderen Symmetrieklasse angehört als der Sylvinkrystall. Das Ziel der Unters. des Vfs. ist, zu sehen, ob man von einem durch die Röntgenanalyse gegebenen Punktgitter aus u. von einer bestimmten angenommenen Atomsymmetrie ausgehend ein Atomgitter mit der am Krystall makroskopisch beobachteten Symmetrie aufbauen kann. Die Unters. wird auf Grund der SCHÖNFLIESSchen Strukturtheorie geführt, wobei von den 230 Raumgruppen nur jene in Betracht kommen, die zur Symmetrieklasse dieses Krystalles gehören. Von diesen werden weiter noch jene ausgeschieden, die Operationen enthalten, die für das gegebene Punktgitter keine Deckoperationen sind; auf diese Weise bleibt dann nur eine beschränkte Anzahl von Raumgruppen zur näheren Untersuchung übrig.

Es ergibt sich, daß das C-Atom keine Zylindersymmetrie besitzen kann, also auch kein ebenes BOHRSCHEs Elektronensystem. Auch Systeme mit gekreuzten Elektronenringen können mit der Symmetrie des Diamanten nicht in Einklang gebracht werden, hingegen ist dies mit der Anordnung mit Tetraedersymmetrie der Elektronenbahnen der Fall. Die von BRAGG für die Hemiedrie des KCl gegebene Erklärung, wonach die Atome nicht genau in den Würfecken, bzw. Flächenmitten sitzen, sondern etwas davon abweichende Stellungen haben, führt auf Anordnungen, welche keine Gleichgewichtszustände sind, und die aus diesem Grunde nicht in Betracht kommen. Dagegen läßt sich die Hemiedrie durch die Annahme erklären, daß die vom K-Atom erzeugten magnetischen Kräfte für die Symmetrieeigenschaften des Krystalls eine Rolle spielen. Aus der Holoedrie des NaCl folgt, daß diese magnetischen Kräfte der Alkaliatome in den Vertikalreihen des periodischen Systems zunehmen. (Physikal. Ztschr. 21. 281—88. 1/6. 1920. [23/12. 1919.] Wien, Inst. f. theoretische Physik an d. Univ.) BYK.

F. Sekera, *Zur Nomenklaturfrage der Isotopen*. Der Aufsatz ist kritisch und will die gestellte Frage nicht entscheiden. Der Vf. erwartet vollständige Klärung in der Frage der Nomenklatur erst nach Klärung des Wesens der Isotopie selbst. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 411—15. 8/6. [24/1.]) BYK.

W. Lenz, *Die Kernstruktur der Atome*. Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft vom 21—23/3. 1920 in Halle. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 277—81. 1/7. München) J. MEYER.

Wilder D. Bancroft, *Übersättigung und Krystallgröße*. Nach VON WEIMARN ist die Art der Ausscheidung eines Salzes abhängig von dem Grade der Übersättigung der auskrystallisierenden Lsg. Sehr wenig übersättigte Lsgg. bilden Kolloide, aus schwach übersättigten Lsgg. erhält man feinkrystallinische Ndd., aus stärker übersättigten Lsgg. gröbere Krystallaggregate, dann folgen gelatinöse Ndd., und sehr stark übersättigte Lsgg. gestehen schließlich zu Gallerten. Die WEIMARNsche Theorie berücksichtigt aber nicht den Einfluß der Anzahl von Krystallkeimen in der Lsg., die man durch energisches Rühren stark vermehren kann. Bei steigender Übersättigung und kräftigem Rühren erhält man folgende Reihenfolge: Kolloide Lsgg., amorphe Fällungen, feine Krystalle, grobe Krystalle, feine Krystalle, Gallerten. Die Krystalle sind bei höheren Temp. meistens gröber, als bei niedrigeren. Die Theorie VON WEIMARNs bezieht sich nur auf ungerührte Lsgg. Um große Krystalle zu züchten, muß man von Lsgg. ausgehen, in denen sich spontan keine Krystallisationskeime bilden können, u. in denen die Krystallisationsgeschwindigkeit so klein ist, daß keine verzweigten Krystalle entstehen. (Journ. Physical Chem. 24. 100—7. Februar. CORNELL-UNIV.) J. MEYER.

J. N. Brønsted, *Studien über Löslichkeit*. I. *Die Löslichkeit von Salzen in Salzlösungen*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 761—86. April. — C. 1920. I. 402.) GÜNTHER.

Wa. Ostwald, *Rechentafel zum Stokes'schen Gesetz*. Die handliche Fluchtlinientafel, welche sich hier nicht wiedergeben läßt, macht die wegen der Rechenschwierigkeit viel zu wenig benutzte STOKES'sche Formel dem allgemeinen Gebrauch zugänglich. (Kolloid-Ztsch. 26. 213—15. Mai [20/2.] Großbothen i. Sa.) LIES.

Sven Odén, *Die Struktur der Fällungen*. (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. 32. 74 bis 85; C. 1920. III. 223.) Vf. versucht, eine Theorie über die Desaggregation u. Aggregation mit steigendem Elektrolytgehalt aufzustellen, was in Anbetracht unserer mangelhaften Vorstellungen über die elektrische Doppelschicht schwierig ist. Formell kann man von der FREUNDLICH'schen Adsorptionsformel ausgehen und annehmen, daß für jede Ionenart eine spezielle Adsorptionsisotherme der Form $y = \beta c^a$ mit ihren charakteristischen Konstanten besteht, und daß für die eine Ionenart der Koeffizient, für die andere aber der Exponent größer ist. Die daraus

folgenden Beziehungen werden in Kurven dargestellt. Vf. hält es für klar, daß die sog. Peptisation eines Nd. ganz allein in einer Adsorption von Ionen unter Aufladung der Primärpartikel mit beifolgender Auflösung des Aggregates besteht. Der Einfluß der Konz., der Temp. u. Geschwindigkeit des Vermischens der reagierenden Lsgg. auf die Größe der Primärpartikeln wurde genau untersucht. An dem Umsatz zwischen Bariumrhodanid und Ammoniumsulfat wurde der Einfluß der Konz. der Lsgg. auf die Struktur des gefällten BaSO_4 studiert. Bezeichnet man die Konz. der übersättigten BaSO_4 -Lsg. in dem Augenblick, in dem die Primärpartikel auskristallisieren, mit M , so scheinen die Primärpartikel bei abnehmender Konz. der reagierenden Lsgg. erst mit $M = 0,25$ eine hinreichende Größe zu haben, um beständig zu bleiben. Die Verteilungskurven für die Größen der Partikel werden mitgeteilt. Setzt man die eine Lsg. tropfenweise zu der anderen zu, so scheidet sich das zuerst gebildete BaSO_4 unter einem beträchtlich kleineren M -Wert ab und fällt dementsprechend in größeren Partikeln aus, als wenn die ganze BaSO_4 -Menge auf einmal entsteht. Der Einfluß der Geschwindigkeit der Vermischung auf die Primärstruktur wurde an der Umsetzung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit Ammoniumsulfat quantitativ untersucht und das Ergebnis in Verteilungskurven ausgedrückt. Schließlich wurde noch der Einfluß der Fällungstemp. studiert und zahlenmäßig die bekannte Erscheinung verfolgt, daß BaSO_4 bei höherer Temp. grobkörniger ausfällt. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 90—98. 16/6. Stockholm.)

GÜNTHER.

Reinhold Fürth, *Bericht über neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Brownschen Bewegung.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 59. 409; C. 1919. IV. 985.) Der Bericht umfaßt BROWNSche Bewegung an einem Einzelteilchen, Kolloidstatistik, Diffusion in Kolloiden, Sedimentation der Kolloide, Beweglichkeitsbest. aus der BROWNSchen Bewegung. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 319—61. 8/6. 1920. [9/11. 1919.] Prag.)

BYK.

Richard Gans, *Ultramikroskopische Studien.* (Methoden zur Formbestimmung subultramikroskopischer Teilchen.) Ein Teilchen nennt Vf. subultramikroskopisch, wenn seine Dimensionen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, und zwar die Wellenlänge in dem Medium, welches das Teilchen umgibt. Fällt auf ein solches Teilchen eine ebene linear polarisierte Lichtwelle, so stört sie das optische Feld. Im Innern der Partikel kann man das Feld als quasielastisch auffassen, und kennt man die DE. des Teilchens und seines umgebenden Mediums, so läßt sich prinzipiell das neue Feld berechnen. Praktisch wird eine solche Berechnung nur in ganz seltenen Fällen einfacher Teilchenform, z. B. bei Ellipsoiden möglich sein. Doch kann man aus der Theorie auch bei beliebiger Form der Partikel gewisse Schlüsse ziehen. Das ganze optische Verhalten eines subultramikroskopischen Teilchens ist durch drei Koeffizienten bestimmt, die durch die Teilchenform vollständig gegeben sind, aber aus denen man umgekehrt nicht eindeutig auf die Teilchenform schließen kann. Deshalb kann man durch optische Unterss. zunächst nur diese Koeffizienten, nicht aber die geometrische Form des Teilchens eindeutig ermitteln. So kann man nach diesem Verf. z. B. nicht zwischen einer Kugel und einem Würfel unterscheiden. Das von einer trüben Lsg. seitlich ausgestrahlte Licht ist linear polarisiert, wenn die Teilchen kugelförmig sind; es ist zum Teil depolarisiert, wenn die Form eine andere ist, und zwar ist der Depolarisationsgrad umso größer, je mehr die Form von der Kugel abweicht. Deshalb ist die Messung des Depolarisationsgrades ein Mittel, um die Teilchenform zu bestimmen. Doch ist in nicht unendlich verd. Lsgg., bei denen eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen stattfindet, die Depolarisation kein sicheres Kriterium für die Abweichung von der Kugelgestalt. Die Formeln, die Vf. für den Fall nichtmetallischer, trüber Lsgg. unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen ableitet, werden durch Beobachtungen von TEOFILO ISNARDI an *Gummiguttlsgg.* gestützt. Zur Best.

der gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen betrachtet Vf. das molekulare Feld, welches ein System von Dipolen am Orte eines derselben erzeugt. Mit diesem Problem hat sich Vf. bereits in der Theorie des Paramagnetismus beschäftigt, so daß er die damals entwickelten Formeln hierauf ohne weiteres übertragen kann. (Vgl. Ann. der Physik [4] 50. 163; C. 1916. II. 299.) Es werden dabei die beiden Sonderfälle unterschieden, daß das einfache Licht linear polarisiert, oder daß es natürlich ist. Die Depolarisation bei natürlichem einfallendem Licht ergibt sich doppelt so groß wie bei linear polarisiertem einfallendem Lichte. Zur Messung der Depolarisation hat Vf. einen einfachen App. konstruiert, der die Vereinigung einer HADJINGERSCHEN Lupe mit einem Nikol als Analysator vorstellt. Dann behandelt Vf. die Depolarisation des durch metallische Teilchen erzeugten Tyndallichtes. Bei Lsgg., die aus metallischen Teilchen bestehen, beobachtet man weder eine Farben-, noch eine Depolarisationsänderung bei Erhöhung der Konz. Deshalb kann man das theoretische Studium hier auf unendlich verd. Lsgg. beschränken. Damit läßt sich dann die Optik der Silberamikronen entwickeln. Die Dispersion kugelförmiger Ag-Teilchen ergibt sich als n., während bei Verlängerung, sowie bei Abplattung der Teilchen bald eine ausgesprochen anomale Dispersion auftritt, deren quantitative Best. erlauben würde, die Teilchenform zu ermitteln. Die Theorie erklärt, warum, wenn man Ag-Amikronen mit weißem Licht beleuchtet und das Tyndallicht mit einem Nikol beobachtet, dieses seine Farbe nach der Nikolstellung ändert. Bei Best. des Depolarisationsgrades einer kolloidalen Ag-Lsg. (*Kollargol*) wurden zwischen der beleuchtenden Bogenlampe und dem Trog, der die Lsg. enthielt, Strahlenfilter eingeschaltet, um verschiedene Färbung bei Einstellung auf gleiche Intensität zu vermeiden. Der Vers. ergibt, daß die Teilchen keine abgeplatteten Rotationsellipsoide sein können, weil eine solche Lsg. mit der durch Depolarisation bestimmten Form ihr Absorptionsmaximum im Grünen haben würde, also rot in der Durchsicht sein müßte, während die Lsgg. tatsächlich rein gelb waren. Dagegen ist die Annahme verlängerter Rotationsellipsoide in Übereinstimmung mit den Depolarisationsmessungen, und gleichzeitig mit den früheren Absorptionsmessungen an den gleichen Teilchen. Kleine verbleibende Abweichungen erklären sich daraus, daß die Lsgg. nicht ultrafiltriert worden sind. (Ann. der Physik [4] 62. 331—57. 17/6. 1920. [22/11. 1919.] La Plata Instituto de Fisica.) BYK.

R. Seeliger, *Bemerkung zu der Frage nach der Leuchtdauer der Atome*. Die Arbeit enthält zwei Bemerkungen zur Theorie des Abklingleuchtens und zu dem Ergebnis, daß die Abklingung der Emission nach einer Exponentialfunktion erfolgt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 415—22. 8/6. [15/2.] Greifswald.) BYK.

H. Geiger, *Atombau und radioaktive Erscheinungen*. Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft vom 21—23/3. 1920 in Halle. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 274—77. 1/7. Charlottenburg.) J. MEYER.

J. E. Lilienfeld und Franz Rother, *Untersuchungen über die sichtbare blaue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeldröhre*. Um die sichtbare Brennfleckstrahlung auf ihren Polarisationszustand zu untersuchen, wurde eine LILIENFELDRÖHRE benutzt, deren Brennfleck wesentlich breiter und verwaschener war als derjenige einer n. Röhre, weil bei den gewöhnlichen scharf, ringförmigen Brennflecken es nicht gut möglich war, ein in einer erheblichen Breite gleichmäßig geschwärztes Spektrum zu erhalten. Zum Betrieb der Röhre wurde pulsierende Gleichspannung verwendet. Die Unters. des Polarisationszustandes, bei der Vf. die angewandte optische Anordnung genau beschreibt, führte zu dem Ergebnis, daß das untersuchte Licht so gut wie restlos polarisiert ist, und zwar linear. Die Spektralaufnahmen ergaben ein temperaturähnliches kontinuierliches Spektrum. Dabei trat eine nach dem Kurzwelligen zu unbegrenzt erscheinende, auf eine außerordentlich hohe Temp. hinweisende Schwärzungsintensität auf. Das graublau Brennflecklicht wird vom

Vf. auf die Schwingung der dem Metall vorgelagerten, durch die Kathodenstrahlen erregten Elektronenschicht zurückgeführt und der Zusammenhang des Vorganges mit tiefer im Metall gelegenen Elektronen und auch mit der Röntgenstrahlung dahin gedeutet, daß mindestens ein Teil des kontinuierlichen Röntgenspektrums eine Fortsetzung des Spektrums der sichtbaren Strahlung darstellen dürfte. (Physikal. Ztschr. 21. 249—56. 15/5. [26/1.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Walther Kühn, *Neuere Forschungsergebnisse über Phosphoreszenz*. Kurze Zusammenstellung der neueren Anschauungen über die Zus. und Wirkungsweise der phosphoreszierenden Stoffe auf Grund der Elektronentheorie. (Umschau 24. 442 bis 445. 17/7.) J. MEYER.

A. Sommerfeld, *Grundlagen und Ziele der Bohrschen Theorie von Atomen und Spektren*. Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft vom 21—23/3. 1920. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 258—60. 1/7. München.) J. MEYER.

J. D. Morgan, *Flammgeschwindigkeit in brennbaren Gasen*. Weitere Auseinandersetzung mit MASON (Engineering 109. 23; C. 1920. III. 172.) Vgl. Vf. Engineering 108. 822; C. 1920. I. 747. (Engineering 109. 57. 9/1. [5/1.] 13, Templestreet, Birmingham.) RÜHLE.

A. Eucken, *Bericht über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle*. (Vgl. LASKI, Physikal. Ztschr. 20. 550; C. 1920. I. 401.) Es werden die Werte der Trägheitsmomente der Moleküle zusammengestellt, wie sie sich aus dem Abstand der ultraroten Doppelbande, aus der Größe von (BOHRschen) Molekülmodellen und aus der Dampfdruckkurve über die chemische Konstante hinweg ergeben. Nach Schilderung des experimentellen Materials über Rotationswärmen, die bisher wesentlich nur beim H₂ gefunden worden sind, werden die Quantentheorien der Rotationswärme geschildert, wie sie sich auf dem Boden der beiden PLANCKschen Quantentheorien und je nach der Anzahl der in Betracht gezogenen Freiheitsgrade entwickelt haben. Die gleiche Einteilung in experimentelle Ergebnisse und theoretische Deutung wird beim Rotationsspektrum vorgenommen. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 16. 361—411. 8/6. [22/1.] Breslau.) BYK.

Hans Ferd. Mayer, *Kritik zur Wanderungsgeschwindigkeitsformel Herrn Langevins*. LENARD hat eine Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit von Elektrizitätsträgern in Gasen abgeleitet (Ann. der Physik [4] 40. 393; C. 1913. II. 211), die sich wesentlich von der Formel von LANGEVIN (Ann. Chim. et Phys. 28. 317) unterscheidet. Zweck der Arbeit des Vfs. ist es, die Quelle des Unterschiedes beider Theorien aufzudecken. Trotz der Gleichheit des Grundgedankens besteht bei beiden Autoren ein Unterschied darin, daß LENARD das Problem der Wanderungsgeschwindigkeit direkt in Angriff nimmt, während LANGEVIN den Umweg über die Diffusion einschlägt. Nun besteht zwischen den beiden Erscheinungen der Unterschied, daß im Falle der Diffusion die Bewegung der Partikel auf der freien Weglänge eine gleichförmige, im Falle der Wanderung aber eine beschleunigte ist. Dieser Umstand ist eine der Quellen des Unterschiedes beider Theorien, der aber zugunsten der Theorie von LENARD spricht, da eben in diesem Punkte die Theorie der Diffusion nicht auf die der Wanderungsgeschwindigkeit übertragen werden darf. LANGEVIN setzt ferner voraus, daß die MAXWELLSchen Geschwindigkeitskomponenten der Partikel stets mit den Endgeschwindigkeiten auf der freien Weglänge zusammenfallen, eine nach dem Vf. unwahrscheinliche Voraussetzung. Läßt man sie fallen, so nähert sich zwar die Formel von LANGEVIN derjenigen von LENARD an, ohne aber mit ihr identisch zu werden, weil bei der Behandlung von seiten der Diffusion her notwendig eine gewisse Willkürlichkeit verbleibt, die man bei dem LENARDSchen Verf. vermeidet. (Ann. der Physik [4] 62. 358—70. 17/6. 1920. [9/12. 1919.] Heidelberg.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

W. A. Roth, *Die Bildungswärme des Wassers. (Eine kritische Neuberechnung.)*

Die Bildungswärme des W. aus Knallgas bei 18° und konstantem Druck ergibt sich auf Grund der Verss. von THOMSEN, MIXTER u. SCHULLER-WARTHA zu 68,38, bei 0° und der B. von Eis zu 69,96 15° kg-Cal. Die Schmelzwärme des Eises ist pro Gramm 79,67 15°-Cal. Es wird dann darauf hingewiesen, daß eine Einigung über die Größe des zu benutzenden elektrischen Wärmeäquivalents und die Wärmeinheit (Joule oder 15°-Cal.) notwendig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 288—91. 1/7. [22/4.] Braunschweig.)

J. MEYER.

C. A. Crommelin, *Der „supraleitende Zustand“ von Metallen.* (Vgl. Chem. Weekblad 16. 640; C. 1919. III. 151.) Bei der Temp. des sd. He — 269° bis — 271,5° zeigen sich die anomal geringen Widerstände der Metalle, die man als den Überleitungszustand bezeichnet, und die im Leidener Kältelaboratorium von KAMERLINGH-ONNES und seinen Schülern in den letzten Jahren untersucht worden sind. Die ersten Messungen betreffen den Widerstand eines reinen Pt-Drahtes und überraschten insofern, als man nach den damals herrschenden Theorien der metallischen Leitung ein Minimum des Widerstandes erwartet hatte, jenseits dessen beim absol. Nullpunkt der Widerstand unendlich werden sollte. Es wurde vermutet, daß der noch verbleibende Widerstand auf Verunreinigung des Pt zurückzuführen sei. In der Tat ließ sich der Widerstand bei Benutzung von Hg, das viel reiner als Pt zu erhalten ist, noch erheblich herabsetzen. Dabei existiert in allen diesen Fällen eine sogenannte Sprungtemp., unterhalb deren der Widerstand ganz plötzlich abnimmt. Oberhalb der Sprungtemp. gilt das OHMSche Gesetz, während unterhalb derselben wegen der Geringfügigkeit des Widerstandes sich noch keine sichere Entscheidung darüber hat erzielen lassen. Unterss. an Pb und Sn und einigen anderen Metallen tragen einen bisher noch vorläufigen Charakter. Durch supraleitende Drähte lassen sich Fe-Teile bei sehr niedrigen Temp. leicht zur Sättigung magnetisieren, weil man hier leicht kühlen kann, da sich keine JOULEsche Wärme entwickelt. Umgekehrt läßt sich auf diese Weise in einem gekühlten Draht ein Induktionsstrom erzeugen, dessen Relaxationszeit infolge des verschwundenen Widerstandes so groß ist, daß man den Strom stundenlang beobachten kann. In dieser Weise läßt sich der überleitende Zustand am besten demonstrieren. Für den Vorgang ist eine große Reihe von Theorien, namentlich auf Grund der Quantenhypothese, entwickelt worden, die aber meistens nicht von der Sprungtemp. Rechenhaft geben können. Dies leistet eine Theorie von J. J. THOMSON, die von Quantenvorstellungen absieht. (Physikal. Ztschr. 21. 274—80. 15/5. 300—4. 1/6. 331—36. 15/5. [13/2.] 1919.* Leiden.)

BYK.

G. Grube und A. Hermann, *Über das elektrochemische Verhalten der Sulfate des Thalliums.* Bei Verss., eine Knallgaskette herzustellen, bei welcher Titansulfat u. Thalliumsulfat als Reaktionsbeschleuniger dienen sollten, sollte eine Oxydation schwefelsaurer Thallosulfatlgg. durch gasförmigen O₂ in Ggw. von platinisiertem Pt erzielt werden, was jedoch nicht gelang. Es ergab sich, daß das Oxydationspotential Thalli-Thallo in schwefelsaurer Lsg. höher liegt, als es von ABEGE und SPENCER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 44. 379; C. 1905. II. 1169) gefunden worden war. Das gefundene elektrolytische Potential $\epsilon = +1,211$ ist in weiten Grenzen unabhängig von der Gesamtkonz. des Tl-Sulfates und von der Acidität. Thallosulfat ist demnach als Reaktionsbeschleuniger an der O₂-Elektrode der Knallgaskette nicht brauchbar. Es wurde weiterhin der Einfluß der Stromdichte, der Acidität und des Anodenmaterials auf die anodische B. des Thallisulfates in schwefelsaurer Lsg. untersucht und festgestellt, daß niedere Stromdichte und hohe Säurekonz. die Stromausbeute erhöhen, und daß eine spezifische Wrkg. des Anoden-

materials vorliegt. Das Potential vollständig oxydierter Thallsulfatlgg. liegt oberhalb des reversibeln O_2 -Potentials. Es konnte so nachgewiesen werden, daß in Lsgg., deren Potential zu $\pm 1,26$ Volt gemessen wurde, das Thallsulfat langsam unter O_2 -Entw. wieder in Thallosulfat übergeht. Dieser freiwillige Zerfall wird durch Licht und durch platinisiertes Pt beschleunigt. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 291—97. 1/7. [Mai.] Stuttgart, Lab. f. physik. u. Elektrochemie a. d. techn. Hochschule.) J. MEYER.

Th. Liebisch und Erh. Vortisch, *Krystallisationsvorgänge in ternären Systemen aus Chloriden von einwertigen und zweiwertigen Metallen. II.* (vgl. Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1915. 160; C. 1915. I. 627). Unters. über den Verlauf der Krystallisation in Dreistoffsystemen, die auch krystallisierte Phasen von veränderlicher chemischer Zus. enthalten. Es wird der Einfluß ermittelt, den die Hinzufügung eines dritten Bestandteils A ausübt auf ein aus zwei Komponenten B und C zusammengesetztes System, das eine bei allen Temp. des untersuchten Intervalles beständige kontinuierliche Mischungsreihe bildet. Die experimentelle Unters. wurde durchgeführt mit den Dreistoffsystemen $NaCl - SrCl_2 - BaCl_2$ und $KCl - SrCl_2 - BaCl_2$. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1920. 426 bis 442. 6/5. [4/3.*]) BISTER.

O. Hahn, *Radioaktivität und chemische Elemente.* Bericht über die Arbeiten MEITNERS und des Vfs. über die Auffindung neuer Elemente und der Beziehungen der radioaktiven Strahlungen zum inneren Bau der Elemente. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 171. 13/7. [15/6.*].) JUNG.

Gambier, *Vergleichende Studie über die Zersetzlichkeit des aus Sublimat durch Fällung erhaltenen Leichtkalomels und des gewöhnlichen Kalomels.* Vf. bestätigt die Angaben von DUREF (Ann. Inst. Pasteur 33. 174; C. 1919. III. 8) und hat durch Variation des fällenden Reduktionsmittels ein noch feineres und leichter sich spaltendes Präparat gewonnen, das auch ganz frei von $HgCl_2$ ist. Er hat die Abspaltung von freiem Hg colorimetrisch bestimmt und gefunden, daß sein Präparat bei 15° 2mal, bei 30° 2,4mal, bei 60° 2,66mal, bei 100° 1,5mal mehr Hg liefert als das gewöhnliche Kalomel, und daß der Gleichgewichtszustand zwischen dem abgespaltenen Hg und dem unveränderten Molekül sehr schnell erreicht wird. (Ann. des malad. vénér. 15. 28—31; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 70. Ref. BIBERFELD.) SPIEGEL.

I. Palacios, *Messungen der Volumina der Menisken des Quecksilbers.* Vf. hat eine große Zahl Menisken von Quecksilber auf zylindrischen Behältern vom Radius 0,5103 bis 1,2 cm ausgeführt und in Tabellen zusammengestellt. Es wurden durch graphische Integration die Volumina der Menisken und die Oberflächenspannung berechnet. Die Volumina stellen sich dar als Funktion des größten Radius des Meniscus und der zugehörigen Höhe. Die Oberflächenspannung wechselt, je nachdem, ob es sich um einen neu gebildeten oder älteren Meniscus handelt. (Ann. soc. espanola Fis. Quim. [II] 17. 275—95. 10/11. 1919. Madrid, Lab. de Investigaciones Fisicas.) A. MEYER.

E. H. Riesenfeld und H. Feld, *Über Komplexsalzbildungen.* In konz. H_2SO_4 löst sich $BaSO_4$ erheblich leichter, als in verd. H_2SO_4 , was auf B. des Bisulfates, $BaH_2(SO_4)_2$, zurückgeführt wird. Überführungsverss. zeigten, daß das Ba mit dem Sulfatanion zur Anode wandert. Demnach liegt eine komplexe Säure $H_2[Ba(SO_4)_2]$ vor. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Auflösung von $AgCl$ in konz. Salzsäure. Durch Überführungsverss. konnte die B. der komplexen Säure H_2AgCl_2 nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 286—88. 1/7. [18/3.] Freiburg i. Br., Techn. Inst. d. Univ.) J. MEYER.

Léon Guillet, Jean Durand und Jean Galibourg, *Beitrag zur Untersuchung*

des Härtens einiger Aluminiumlegierungen. (Rev. de Métallurgie 17. 202. 15/3. — C. 1920. I. 108.) J. MEYER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Alfred E. H. Tutton, *X-Strahlenanalyse und die Einreihung von Krystallen in symmetrische Klassen*. Es wird darauf hingewiesen, daß gewisse Krystalle auf Grund der X-Strahlenanalyse in andere Krystallklassen eingereiht werden müssen, als auf Grund von anderen Eigenschaften. Durch das Raumgitter wird nur das Krystallsystem, nicht aber die Klasse bestimmt. (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 94—99. 19/2. 1919. London.) J. MEYER.

Edgar T. Wherry, *Erwiderung auf Dr. Tuttons Erörterung über die Einreihung von Krystallen in symmetrische Klassen*. (Vgl. TUTTON, Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 94; vorst. Ref.) Der Widerspruch in den Ergebnissen der X-Strahlenanalyse mit denen anderer Verff. wird bestritten. (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 99—102. 19/2. 1919. Bureau of Chemistry.) J. MEYER.

F. Rinne, *Heutige Anschauungen über den Bau der Krystalle*. Es wird hauptsächlich auf Grund von LAUESchen Diagrammen eine Anzahl Krystallgitter beschrieben und die Anwendung dieser Gitter zur Herleitung physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie Härte, gezeigt. (Umschau 24. 373—76. 12/6. Leipzig.) BYK.

Hans Thirring, *Die Valenzkräfte im Aufbau der Krystalle*. Vortrag auf der 25. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft vom 11—23/3. 1920 in Halle. (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 281—86. 1/7. Wien.) J. MEYER.

Bruno Simmersbach, *Über die neuere Entwicklung der Molybdängewinnung und -verwendung*. Besprechung der wichtigeren Molybdän-VV. der Erde und der wirtschaftlichen Verhältnisse der Mo-Produktion. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 47 bis 51. März. 59—67. April. Wiesbaden.) BISTER.

Alfred Stahl, *Über die Beziehungen der Erzführung einiger Blei-Zinkerzgänge zur Tektonik des Nebengesteins*. An den Oberharzger Erzgängen, dem Lintorf-Velberter und dem Aachener Blei-Zinkdistrikt kann die bereits für den Bleidistrikt im Staate Arizona in den Vereinigten Staaten aufgefundene Gesetzmäßigkeit festgestellt werden, daß die Gänge regelmäßig nur da Erze führen, wo sie die Sattelfalten des Gebietes schneiden. Die Beschaffenheit des Nebengesteins ist so gut wie ohne Einfluß. Die Bildung der Erze beruht auf thermaler Tätigkeit. Die Verteilung der Erze im Rahmen des Faltenbaues dürfte bereits erfolgt sein, bevor die Gangbildung eingesetzt hat. Muttergesteine des Erzes sind Intrusivmassive, z. B. im Oberharz das Brockenmassiv. Die Intrusion hat eine lebhaftere Entgasung des Lakkolithen zur Folge gehabt, und die nach Auswegen suchenden Gase und Metalldämpfe bewirkten eine Konz. der magmatischen Ausdünstungen an den Antiklinalfalten. Sobald diese später durch Gangspalten angeschnitten wurden, konnte das angesammelte Material in Gestalt erzhaltiger Thermen zur Oberfläche aufsteigen. (Ztschr. prakt. Geologie 28. 12—14. Jan.; 28—34. Febr.) BISTER.

H. Troegel und F. Ahlfeld, *Die Zinnobervorkommen in der südlichen Toskana*. Beschreibung der geologischen Verhältnisse des Gebietes und der einzelnen VV. Die BECKERSche Theorie der Entstehung der californischen Lagerstätten wird eingehend erörtert; sie ist geeignet, auch die Genesis der toskanischen Zinnoberlagerstätten zu erklären. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 21—28. Febr.; 37—46. März. 1920. [März 1919].) BISTER.

Carl Hütter, *Über die Chromerzvorkommen in Nordmazedonien*. Beschreibung der in Linsenform in chromreichem Serpentin eingebetteten Chromit-VV. in der Umgebung des Doiransees, insbes. bei Raduscha. Der Chromit ist als syngenetische B. durch magmatische Ausscheidung des Cr, bezw. durch Anreicherung eines größeren Gesteinshorizontes mit Cr und Fe in den Peridotiten und Olivinen, den Bildungs-

gesteinen des Serpentina, anzusehen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 28. 53—59. April. Cöthen i. Anh.) BISTER.

Sidney H. Ball, *Diamanten*. Bei Besprechung des V. der Diamanten in den verschiedenen Ländern wird darauf hingewiesen, daß eine überraschend große Zahl von Fundstätten bekannt ist. Die Mineralien und Gesteinsarten, mit welchen die Diamanten vorkommen, die Größe derselben u. die Produktionsverhältnisse während der letzten Jahre werden eingehend erörtert. (Engin. Mining Journ. 109. 1202 bis 1209. 29/5.) DITZ.

O. Stutzer, *Die „Chrome-Mine“ bei Selukwe in Rhodesien*. Vf. berichtet über die geologischen und bergmännischen Verhältnisse der Chrome-Mine. Das abbauwürdige Chromerz tritt in Form von meist derben, selten körnigen Erzlinen von hohem Chromoxydgehalt auf. Durch ihr an massige, nicht geschieferte Hornblendefelsen u. Pyroxenite erinnerndes Aussehen unterscheidet es sich von allen anderen Chromerzen. Es ist als magmatische Ausscheidung eines basischen Eruptivgesteins, welches sich später in Talkschiefer und Serpentin umgewandelt hat, anzusehen. (Metall u. Erz 17. 249—51. S. 6. Freiberg in Sa., Bergakademie.) GROSCHUFF.

Georg Kalb, *Umwandlung von Beerbachit in Amphibolit durch Granit im südlichen Schwarzwald*. Nach dem Vorgange ROSENBUSCHS werden die Amphibolite allgemein für dynamometamorphe Gesteine gehalten. Vf. beschreibt drei Einschlüsse von Beerbachit (feinkörniger Gabbro) in Granit, die an der Übergangzone durch die Graniteinw. in Amphibolit umgewandelt sind. Im Amphibolit ist Granit-magma enthalten, wie das Auftreten von Quarz beweist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 148—53. Mai. Fulda.) BISTER.

L. Maddalena und Avv. E. Parodi, *Das Erdöl in Italien*. Besprechung der Vorkommen von Erdöl in Italien. (Petroleum 16. 13—14. 1/5. 48—49. 10/5.) Ro.

O. Stutzer, *Über Torfdolomite in Kohlenflözen*. Die unter der Bezeichnung Torfdolomit, Torfkalkstein und Torfsphärosiderit beschriebenen versteinerten Torfmassen sind stets am Orte ihrer jetzigen Lagerung entstanden. Sie finden sich auffallenderweise nur dort, wo Flöze von Meeressedimenten überlagert werden, u. zwar sowohl in Steinkohlen- wie in Braunkohlenflözen. Oft sind die zartesten Pflanzenteile bis in alle Einzelheiten überraschend gut darin erhalten. Die Zus. der Knollen schwankt; im allgemeinen bestehen sie zu 90% und mehr aus Carbonaten des Ca und Mg; mitunter findet sich Pyrit darin vor. Quarz fehlt stets, Al und Silicate sind meist nur in sehr geringer Menge vorhanden. (Braunkohle 19. 146—47. 26/6. Freiberg in Sa.) ROSENTHAL.

Rudolf Scharizer, *Zur Frage der Bildung der Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxyd in Mineralien*. Im Kalkspat von Traversella sind von G. SPEZIA nebeneinander Einschlüsse von fl. CO₂, Fl.-Einschlüsse mit Libelle und solche ohne Libelle, bei denen aber durch Abkühlung eine Libelle erzeugt werden konnte, beobachtet worden. Vf. erörtert die Entstehungsbedingungen des Gesteins, die zur B. dieser verschiedenen Einschlüsse führen können. Es sind drei Tiefenzonen bei der B. zu unterscheiden: In der 1. heißesten Zone mit dem höchsten Gesteindruck leiten sich die Fl.-Einschlüsse von überkritischen Gasen her. Solche Einschlüsse von fl. CO₂ haben bei der Beobachtungstemp. eine Libelle von mehr als 50 Vol.%, des Einschlusses. In der 2. Zone ist die Libelle des CO₂-Einschlusses kleiner als 50 Vol.%, weil CO₂ in fl. Zustande eingeschlossen wurde; eine Libelle kann hier ganz fehlen, es können auch zwei nicht mischbare Fl. in einem Einschluß okkludiert sein. Einschlüsse ohne Libelle können in pyrogenen Mineralien nicht vorkommen. In der 3. obersten Zone fehlen Einschlüsse von fl. CO₂ gänzlich. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 143—48. Mai. [Febr.] Graz.) BISTER.

Ph. Glangeaud, *Der Geiser von Martres d'Artières (Puy-de-Dôme)*. Vf. behandelt die Frage, ob die Geiser alle sd. W. auswerfen, und alle von der gleichen

Antriebskraft im Gange gehalten werden. Der Geiser von Martres d'Artières entstand plötzlich am 13. November 1919, als auf der Suche nach Petroleum in 415 m Tiefe eine Schicht mineralischen W. von 31° erbohrt wurde. Die intermittierenden Ausbrüche wurden lediglich durch den Druck von CO_2 getrieben, wobei große Gas-mengen, Schlamm und Mineralwasser ausgeworfen wurden. Das Gas und das W. sind analysiert worden. Ersteres besteht zu 99% aus CO_2 . Den Hauptsalzgehalt des W. bilden NaHCO_3 mit 6,4% und NaCl mit 2%. Während die Geiser Islands unter Ausstoßung von H_2S und SO_2 durch den Dampfdruck des von ihnen ausgeworfenen sd. W. getrieben werden, das SiO_2 gel. enthält und Kieselsinter absetzt, entstehen die Geiser des Zentralmassivs Frankreichs durch CO_2 -Druck und setzen Kalk ab. Im Yellowstone-Park kommen vermittelnde Geiser vor, bei denen sich die Wrkg. von CO_2 mit der des W.-Dampfes vereinigt und die Kalkinkrustationen liefern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 888—91. [12/4.*]) BISTER.

T. Aurelj, Über die Analysenresultate des „Genucia“-wassers. Das als Heilwasser benutzte „Genucia“-wasser entspringt auf dem Gebiete der Stadt Genazano in der Provinz Rom. Die nach näher beschriebener Verf. ausgeführte Unters. ergab (Werte in %) folgendes: Farbloses, geruch- u. geschmackloses, klares, neutrales W. D. 1,001, Quelltemp. 13,9°, Trockensubstanz (100°) 0,136, (180°) 0,120, Glühverlust 0,019. Schädliche Bestandteile wie P_2O_5 , NH_3 , HNO_3 , giftige Metalle waren nicht nachweisbar.

Cl	Br + J	SO_4	B_2O_7	CO_2	SiO_2	NO_2	Na	K
0,0107	nachweisbar	0,0165	vorhanden	Spuren	0,0454	0,0049	0,0121	0,0032

Li	Ca	Mg	Fe + Al	N	O	CO_2	Ozon
Spuren	0,0173	Spuren	nachweisbar	18 ccm	6,5 ccm	9,5 ccm	nachweisbar

Die mkr. Prüfung ergab nichts Bemerkenswertes. (Boll. Chim. Farm. 59. 217—22. 30/5. Rom.) GRIMME.

Rely Zlatarovic, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. Nr. 61. Messungen des Ra-Emanationsgehaltes in der Luft von Innsbruck. Durch Verwendung von Kohle und Petroleum als Adsorber wird ein Ionisationsgefäß, das vorher einen Sättigungsstrom i_1 aufwies, völlig entemanirt; der nun gemessene Sättigungsstrom i_2 erweist sich als eine konstante Größe. Die Differenz $i_1 - i_2$ wird zur Berechnung des Emanationsgehaltes verwendet und ergibt als Mittel aus 49 Beobachtungen den Wert $433 \cdot 10^{-13}$ CURIE/ccm bei Extremwerten von 1110 und 40. Eine Abhängigkeit von meteorologischen Faktoren konnte nur bei Ndd. deutlich erkannt werden, indem der regenreicheren Zeit niedrigere Emanationswerte entsprechen. (Wien. Anz. 1920. 75.) KOHLRAUSCH.*

A. Lacroix, Der Ausbruch des Katla (Island) im Jahre 1918. Beschreibung des Ausbruchs von lediglich explosivem Charakter — ohne jeden Lavaerguß — und Analyse der ausgeworfenen vulkanischen Asche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 861—65. [12/4.*]) BISTER.

D. Organische Chemie.

P. Karrer und W. Kaase, Beiträge zur Waldenschen Umkehrung. II. (I. s. Helv. chim. Acta 2. 436; C. 1920. I. 366.) Ausgehend vom opt.-aktiv. Leuciu wurde der aktive α -Chlorisocaprönsäureester bereitet. Dieser gab beim Umsatz mit Methylmagnesiumsalz 1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1 (I), das ein asymm. C-Atom enthält und optisch aktiv ist. Es gibt mit Alkali ein 1-Dimethylisobutyl-äthylenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ (II). Dieses läßt sich mit HCl zu einem Dimethylchlorodimethylbutanol aufspalten, für das die Formeln

$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (I) und $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 \cdot \text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (III)

in Frage kommen. Das Chlorhydrin 1 ist linksdrehend $[\alpha]_D^{16} = -57,20^\circ$. Das Oxyd II ist rechtsdrehend $[\alpha]_D^{16} = +8,97^\circ$. Dieses gibt mit HCl das Chlorhydrin 1 oder 3, $[\alpha]_D^{16} = +14,15^\circ$. Die Behandlung des rechtsdrehenden Chlorhydrins mit KOH gab das Oxyd II zurück. Weil aus beiden Chlorhydrinen dasselbe Oxyd entsteht, da das linksdrehende Chlorhydrin nur die Formel I. haben kann, so muß in dem aus dem Oxyd durch HCl entstehenden Chlorhydrin von dem Isomeren 3 enthalten sein. Es ist damit bewiesen, daß α -oxydische Ringe, an deren B. eine Isopropylgruppe beteiligt ist, durch HCl nicht streng nach der MARKOWNIKOWschen Regel (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 8. 23) geöffnet werden, sondern daß das Cl teilweise an das wasserstoffärmste C-Atom tritt (vgl. MICHAELI, Journ. f. prakt. Ch. [2] 64. 102; C. 1901. I. 679). In einem Anhang werden die Einwände CLOUGHS (s. Helv. chim. Acta 3. 233; C. 1920. I. 772) erwidert.

Versuchsteil. *1-1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1* = 1. Zu einer Lsg. von 10 g Mg und 56 g CH_3J in absol. Ä. werden 20 g Chlorisobutylessigester ($[\alpha]_D^{14} = -24,75^\circ$ in A.; Kp. 188—189°) unter Kühlung zugegeben. Terpenin-ähnlich riechendes Öl; Kp.₁₂ 77°; $[\alpha]_D^{14} = -57,2^\circ$ in A. — *d-1-Dimethylisobutyl-äthylenoxyd*, erhalten durch Erhitzen von 1-Dimethyl-2-chlor-4-dimethylbutanol-1 mit konz. wss. KOH; Kp. 134—136°; Kp.₁₇ 46°; swl. in W. Riecht fruchtartig. $[\alpha]_D^{16} = +8,97^\circ$ in A. — Schüttelt man das Oxyd mit konz. HCl, so bildet sich *rechtsdrehendes 1-Dimethylchlor-4-dimethylbutanol*; Kp.₁₃ 77°; Kp. 165°; $[\alpha]_D^{16} = +14,15^\circ$. Liefert bei der HCl-Abspaltung mittels wss. KOH das oben beschriebene *Dimethylisobutyläthylenoxyd*. (Helv. chim. Acta 3. 244—51. 15/1. [31/3.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

Leason H. Adams und Erskins D. Williamson, *Einige physikalische Konstanten des Senfgases*. Es sollte für militärische Zwecke die Kompressibilität des 2,2-Dichloräthylsulfids, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{S}$, bestimmt werden. Die Messungen, die nach einer bereits beschriebenen Methode (Journ. America Chem. Soc. 41. 12; C. 1920. III. 505) angestellt wurden, ergaben für die Kompressibilität $-dv/dP$ den Wert $49,5 \cdot 10^{-0,364 \cdot 10^{-1} P}$, wo P der Druck in Megabar ist. Der F. 13,9° des Senfgases wird durch erhöhten Druck ebenfalls erhöht. Bei einem Drucke von 1800 Megabar liegt er bei 38,9. Neue Modifikationen konnten nicht bemerkt werden. Außer den Schmelzdrucken wurden auch die Volumänderungen beim Schmelzen gemessen. Die Daten werden tabellarisch wiedergegeben. (Journ. Washington Acad. of Sciences 9. 30—35. 19/1. 1919. Washington, Geophysikal. Lab. des CARNEGIE-Inst.) J. MEYER.

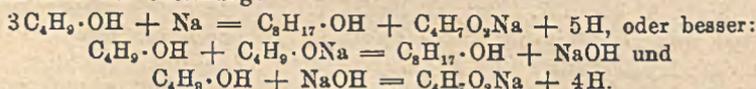
H. Seifert, *Krystallographische Eigenschaften von Sulfonal*. Die krystallographischen Eigenschaften der monoklinhloedrischen Krystalle des Sulfonals aus W., A., Ä., Essigester, Chlf., CCl_4 und Toluol werden beschrieben. Der Krystallhabitus ist deutlich abhängig vom Lsgs-Mittel. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1920. 97—101. April. Kiel, Mineral. Inst.) BISTER.

E. F. Armstrong, F. I. C. und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen*. III. (I. u. II. Mitt. vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 137. 322; C. 1920. I. 735; II. 649.). *Hydrierung von Acetaldehyd und Dehydrierung von Äthylalkohol in Gegenwart von fein verteilten Metallen*. Die Hydrierung von Aldehyd bei Anwendung von 1,5 bis 2,5 Mol H auf 1 Aldehyd erfolgt bei Verwendung von Ni bei 120—150° zu 53,6%; von Cu bei 200—210° zu 87,6% und von Cu bei 300° zu 33,7%. Im letzteren Falle tritt erhebliche Vermehrung des gasförmigen Anteils ein. Das Gas enthielt nach der Rk. 2% CO_2 , 2,6% Olefine, 3,7% CO und 3,7% Methan. — Die Dehydrierung von A. liefert bei Anwendung von Ni bei 240—260° 35,7% Aldehyd, von Cu bei 300° 96%, von Cu bei 295—300° 97%. Das bei Anwendung von Ni

entwickelte Gas enthielt 60% H, 20% CO, 15—17% CH₄. Bei Cu ist der Rest A. quantitativ wieder gewinnbar. Die Ausbeute von Aldehyd bei Cu bei 300° ist bei wasserhaltigem A. günstiger, als bei trockenem. Steigerung der Temp. bewirkt Sinken der Ausbeute, was durch Vermehrung des W.-Gehalts wieder z. T. ausgeglichen werden kann. Läßt man Aldehyd mit W. Dampf über Cu bei 300° streichen, so erhält man in wechselnden Mengen *Äthylacat*, *Butyraldehyd*, A., Essigsäure. Die Hydrierung des Aldehyds wird bei Gg. von W. weitgehend verhindert. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 259—64. 1/5. [2/3.]) A. MEYER.

E. F. Armstrong, F. I. C. und T. P. Hilditch, *Eine Studie über katalytische Wirkung auf festen Oberflächen*. IV. — (III. Mitt. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 259; vorst. Ref.) *Reaktion von Kohlenoxyd und Wasserdampf bedingt durch Eisenoxyd und durch Kupfer*. Es wurde die Umsetzung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ bei Ggw. von Fe₂O₃ oder Cu studiert. Es kam dazu 95 und 40%iges CO-Gas gemischt mit 2,5 Vol. W.-Dampf in Anwendung. Bei Cu war die Umsetzung nicht so weitgehend, wie bei Fe₂O₃; dagegen wirkt Cu bereits bei 220°, während Fe₂O₃ bei 300 kaum und erst bei 400° voll aktiv ist. Dieser Unterschied hängt mit der Fähigkeit des Cu zusammen, Ameisensäure, die nach der Gleichung $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$ sich bildet, bei 190° bereits nach der Gleichung $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ zu zerlegen, während Fe₂O₃ zwar bei 200° CO oxydiert, Fe aber erst bei 400° mit W. reagiert. Das Wirkungsmaximum für Cu liegt bei 350° und ist umso größer, je mehr CO das angewandte Gas enthält. Bei Ggw. von NH₃ oder CaO bildet sich etwas *Formiat*. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 265—73. 1/5. [18/3.]) A. MEYER.

Charles Weizmann und Stanley Frederick Garrard, *Einige Kondensationen von n-Butylalkohol und n-Butylaldehyd*. *n-Butylalkohol* wird neben Aceton durch Gärung von Stärke oder Kohlenhydraten mit Hilfe des *Bacillus amylobacter* gewonnen. Die Ausbeute an *Aceton* beträgt 8—9%, an *n-Butylalkohol* 16—17% der Stärke; daneben erhält man etwas *Isopropylalkohol* und Spuren von Säure. Kp. des *Isopropylalkohols* 78—79°; *Phenylcarbonat*, F. 75—76°. 25% der Stärke gehen als Gas, H₂ und CO₂ zu gleichen Teilen, verloren. — *n-Butylaldehyd*. Bei Oxydation des Alkohols mit Bichromat und H₂SO₄ beträgt die Ausbeute weniger als 30%, fast theoretisch wird sie, wenn man den Alkohol bei 300° und unter Anwendung von Cu als Katalysator dehydriert. — *n-Butylaldehyd* unterliegt leicht der Aldolkondensation u. gibt mit einer Ausbeute von 60—70% das entsprechende Aldol, das bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck W. abspaltet und *α-Äthyl-α,β-hexenaldehyd* liefert; durch Reduktion mit Al-Amalgam entsteht daraus *α-Äthylhexylalkohol*. Durch Oxydation mit Ag₂O u. Ba(OH)₂ geht der ungesättigte Alkohol in die entsprechende ungesättigte Säure über, die durch Reduktion mit Zn + H₂SO₄ *α-Äthylhexansäure* ergibt. — Bei der Einw. von Na (in verschiedenen Mengen und bei verschiedenen Temp.) auf den *n-Butylalkohol* wurde erhalten: *Octylalkohol* (a), *n-Buttersäure* (b), etwas *Octansäure* neben Spuren von Estern, Äthern und *Dodecylalkohol*. Ähnlich wie Na wirkt metallisches Ca. Die beiden Hauptprodd. (a + b) entstehen nach der Gleichung:



Entsprechend der letzten Gleichung entsteht bei Einw. von NaOH auf *n-Butylalkohol* hauptsächlich *n-Buttersäure*, daneben wenig *α-Äthylhexylalkohol* u. *α-Äthylhexansäure*. Beim Erhitzen von A. mit NaOH entsteht nur wenig Essigsäure. Bei der Einw. von Na auf ein *Gemisch* von *n-Butyl-* u. *Äthylalkohol* waren die Hauptprodd. *α-Äthylhexylalkohol* u. *n-Hexansäure*, neben sehr wenig *n-Äthylalkohol*; nach-

gewiesen wurden noch Essigsäure und α -Äthylhexansäure. — α -Äthylhexylalkohol gibt beim Erhitzen mit Al_2O_3 Octylen (Kp. 121°), das durch H_2SO_4 zu Diocetylen (Kp. 245–250°) polymerisiert werden kann. Kondensation von n-Butylaldehyd mit Aceton durch 10%ig. KOH: das entstandene Aldol gibt bei der Dest. n-Butylidenaceton. Leitet man ein Gemisch von n-Butylaldehyd und Aceton über Al_2O_3 bei 300–350°, so bildet sich zunächst auch Butylidenaceton; durch Dehydratation entstehen daraus weiter 2 KW-stoffe von der Formel C_7H_{10} , denen wahrscheinlich folgende Formeln zukommen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}_2$ (Kp. 60–70) und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH}$ (Kp. etwa 100°). — Bei der Einw. von hoch erhitztem Al_2O_3 (300–350°) auf ein Gemisch von n-Butylalkohol und Aceton entstehen als Hauptprodd. Methylamylketon und ein Heptadien, C_7H_{12} (Kp. 94–96°), das wahrscheinlich durch Dehydratation des Methylamylketons entstanden ist. Ferner wurden isoliert ein dem Keton isomerer ungesättigter Alkohol (Kp. 150°), ein daraus durch Wasserabspaltung entstandener KW-stoff, wahrscheinlich C_7H_{14} (Kp. 76–78°), schließlich Substanzen, die bei 70–80° (13 mm) und 100–110° (13 mm) sieden, zusammen mit Spuren von n-Butylaldehyd und Isopropylalkohol.

Experimentelles. α -Äthyl- α, β -hexenaldehyd. 20 g n-Butylaldehyd in 10 ccm Ä. mit 10%ig. wss. KOH-Lsg. 2 Stdn. geschüttelt, nach weiteren 15 Std. mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Bei der Dest. spaltet sich W. ab. Kp. 172–173°. Semicarbazon. F. 132°. Als Nebenprod. eine Substanz (Kp. über 180°), wahrscheinlich identisch mit dem ungesättigten Aldehyd $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (vgl. GORHAN, Monatshefte f. Chemie 26. 73 [1905]; C. 1905. I. 507). — α -Äthylhexylalkohol. Kp. 180–185°. — α -Äthylhexansäure. Kp. 225°. — Amid. F. 101,5°. — n-Butylidenaceton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$. Farblose Fl., wird an der Luft rasch gelb. Kp. 157°. — Semicarbazon. F. 118°; ll. in A. — Butylidenaceton gibt beim Überleiten über Cu bei 700–800° eine kleine Menge Toluol und etwas einer phenolartigen Substanz, wahrscheinlich ein Kresol. (Journ. Chem. Soc. London 117. 324–38. April [19/1.] Admiralty Lab.) SONN.

H. Heinrich Franck, Vergleichende Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Fettsäureestern verschiedener Alkohole. Um den Zusammenhang zwischen Resorptionsgröße und Verseifungsgeschwindigkeit von Fettsäureestern zu untersuchen, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von Leinöl, Äthyl- und Glykolester der Leinölfettsäuren geprüft. Die in PAe. gel. Ester wurden mit alkoh. KOH bei 34°, bezw. bei 4° behandelt u. jede $\frac{1}{2}$ Stde. auf freie Säure geprüft. Die Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit waren nicht sehr groß, immerhin war die Geschwindigkeit am größten beim Glycerinester, am kleinsten beim Äthylester. Die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt bei den mehrwertigen Estern nach anfänglichem Anstieg ein deutliches Minimum, was wohl auf vorübergehende B. von Äthylester zurückzuführen sein wird. Es wurden ferner enzymatische Spaltvers. durch das „Steapsin GRÜBLER“ angestellt. Auch hier zeigte sich in den Kurven nach anfänglichem Maximum ein Minimum. In Übereinstimmung zum Ausnutzungsversuche ergab sich die Reihenfolge: Glycerin-, Äthyl-, Glykolester. (Seifenfabrikant 40. 293–94. 19/5. Sunlicht-Ges. Rheinau-Mannheim.) SCHÖNFELD.

J. Arvid Hedvall, Über die Einwirkung verschiedener Katalysatoren bei der Verbrennung von Rohrzucker mit Flamme. Vf. hat die Unterss. von SCHADE (Münch. med. Wchschr. 1905. I. 1088; C. 1905. II. 120) über die Verbrennung von Rohrzuckerstücken an der Luft dahin erweitert, daß er zwischen der rückstandslosen Verbrennung und der Verbrennung unter B. eines porösen, hornförmigen Kohlenrückstandes unterschieden u. eine größere Anzahl von Katalysatoren untersucht hat. Die rückstandslose Verbrennung wird durch stark basische Oxyde u. Hydroxyde, einige Oxyde, die entweder als organische Komplexbildner bekannt sind oder vorübergehend höhere Oxydationsstufen bilden können, und einige freie Metalle hervor-

gerufen. Die Verbrennung unter B. eines Kohlerestes erfolgt bei Ggw. von freien Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, H_2SO_4 und einigen anderen Säuren, sowie vieler Neutralsalze. (Svensk Kem. Tidskr. 32. 99—103. 16/6. Örebro, Chem. Lab. d. Techn. Schule.)

GÜNTHER.

G. Cusmano, *Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Platin und Wasserstoff*. Eingehende Besprechung des Schrifttums und eigener Verss. (Annali Chim. Appl. 12. 123—30. 1919. Florenz, Lab. für organ. Chemie der höheren Studien-Anstalt.)

GRIMME.

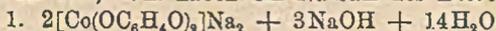
A. J. den Hollander und F. E. van Haeften, *Über die Nitrierungsprodukte von p-Dichlorbenzol*. Bei der Nitrierung von p-Dichlorbenzol mit rauchender HNO_3 und H_2SO_4 in der Siedehitze bilden sich alle 3 isomeren Dinitrodichlorbenzole, und zwar ist 2,6-Dinitro-1,4-dichlorbenzol das Hauptprod., 2,5- und 2,3-Dinitrodichlorbenzol sind die Nebenprodd. Der Nachweis gelang in folgender Weise: Das Reaktionsprod. liefert nach Einw. überschüssigen 4-n.-alkoh. NH_3 2,6-Dinitro-4-chloranilin, F. 145°. Der Rückstand wird zur Entfernung des Chlordinitroanilins in Benzollsg. mit konz. H_2SO_4 ausgeschüttelt und das Bzl. abdestilliert. Wird der Rückstand in der Wärme mit alkoh. NH_3 behandelt, nach Dest. des A. usw. mit H_2SO_4 ausgeschüttelt, so geht 2-Nitro-3,6-dichloranilin in Lsg., während 1,4-Dichlor-2,5-dinitrobenzol zurückbleibt. — 1,4-Dichlor-2,3-dinitrobenzol läßt sich aus dem rohen Reaktionsprod. durch fraktionierte Krystallisation aus A. gewinnen; F. 163°. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 488—91. 29/11. 1919. Amsterdam, Univ.)

SCHÖNFELD.

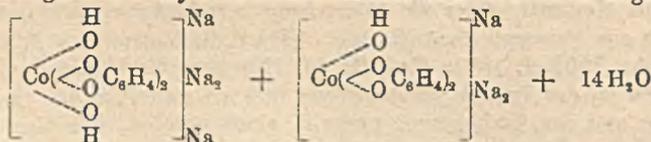
Henry Jermain Maude Creighton, *Elektrolytische Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen. IV. Die Solvation der Ionen des Trimethyl-para-tolylammoniumjodids in einer Anzahl organischer Lösungsmittel*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 186. 675; C. 1920. III. 43 und Journ. Franklin Inst. 187. 313; C. 1919. III. 411.) Im Anschluß an die Darlegungen WALDENS (Ztschr. f. Elektrochem. 26. 65; C. 1920. I. 517) berechnet Vf. aus dem Grenzwert der Leitfähigkeit, aus den Mol.-Geww. des gel. Stoffes und des Lösungsmittels und der inneren Reibung des Lösungsmittels die Anzahl Moleküle Lösungsmittel, die sich an ein Ion des Trimethyl-para-tolylammoniumjodids in verschiedenen organischen Fl. angelagert haben. Während in Nitromethan, Nitrobenzol und Benzonitril keine Solvation stattfindet, lagern sich im Propylaldehyd 7,73, im Epichlorhydrin 3,44, in A. 3,30, im CH_3OH 2,91, im Benzaldehyd 2,88, im Anisaldehyd 2,21, im Propionitril 1,44 und im Aceton 1,29 Moleküle Lösungsmittel an. Da das Jodion wenig Neigung zur Solvation zeigt, dürften sich die Lösungsmittelmoleküle an das Trimethyl-para-tolylammonium ion angelagert haben. (Journ. Franklin Inst. 189. 641—43. Mai [9/4.] Chem. Abt. des Swarthmore College.)

J. MEYER.

E. F. Weinland und Anna Döttinger, *Über Verbindungen des zweiwertigen Kobalts und Nickels mit Brenzcatechin. II*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 102. 223; C. 1918. II. 447.) Vf. haben ein Na Salz des Dibrenzcatechinatoanions:



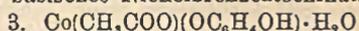
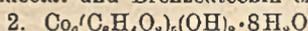
erhalten, dem gemischte Hydroxobrenzcatechinatokobaltoanionen zugrunde liegen:



Vom Ni ließ sich ein solches basisches Salz nicht herstellen; auch bei großem Überschuß von NaOH entstanden zwei n. Salze. Der in der ersten Abhandlung erwähnte Nd. beim Erhitzen einer Lsg. von Kobaltoacetat und Brenzcatechin hat

die Zus. 2. Aus sehr konz. Lsgg. von Kobaltoacetat und Brenzcatechin scheidet sich die Verb. 3 in blauen Nadeln ab. Sie ist entweder ein inneres Komplexsalz erster Ordnung: $\text{CH}_3\text{COO} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\rangle \text{Co} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ oder eine Säure $\left[\text{CH}_3\text{COO} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\rangle \text{Co} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 \right] \text{H}$.

Für die erste Formel spricht die neue Farbe, sowie die Schwerlöslichkeit der Verb. Eine analoge Ni-Verb. ließ sich nicht herstellen. Beim Erhitzen einer Lsg. von Nickelacetat und Brenzcatechin entsteht ein basisches Nickelbrenzcatechinat.



Versuchsteil. *Basisches Na-Salz der Dibrenzcatechinatokobaltosäure* (1.); B. aus Kobaltacetat, Brenzcatechin u. NaOH; dünne, rote Tafeln; ll. in W. mit roter Farbe; färbt sich an der Luft dunkel. *Basisches Kobaltbrenzcatechinat* (2.), B. aus Kobaltacetat und Brenzcatechin beim Kochen der Lsg.; blaßrotes Pulver, an der Luft dunkel werdend; wl. in W. — *Kobaltbrenzcatechinessigsäureverb.* (3.), B. aus Kobaltacetat u. Brenzcatechin in konz. Lsg., blaue Nadeln, Farbe schwindet beim Aufbewahren, zwl. in W.; beim Kochen mit W. Zers. — *Basisches Nickelbrenzcatechinat*, B. aus Nickelacetat und Brenzcatechin beim Kochen in W.; hellgrünes Pulver; wl. in W. — *Natriumdibrenzcatechinatonickeloat*, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_2\text{Na}_2 + [\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_2\text{Na}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$, B. aus Nickelacetat, Brenzcatechin in A. und NaOH, blaßgrüne Blättchen, ll. in W. — *Natriumdibrenzcatechinatonickeloat*, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]_2\text{Na}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, B. aus Nickelacetat, Brenzcatechin u. NaOH in W., dicke, dunkelgrüne Tafeln, monoklin prismatisch, ll. in W. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 167—74. 1/7. [25/2.] Tübingen, Chem. Univ. Lab.)

JUNG.

Charles Mouren und Georges Mignonac, *Acidylketimide*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1801; C. 1913. II. 497.) Die durch Kondensation von Nitrilen mit Organomagnesiumverbb. entstehenden Komplexe $(R)(R')\text{C}:\text{N}\cdot\text{MgBr}$ reagieren mit Säurechloriden wie abgeschwächte Organomagnesiumverbb. unter B. von N-Acylketimiden, $\text{Ac}:\text{N}:\text{C}(\text{R})(\text{R}')$, die man auch aus den Ketimiden durch Säurechloride oder -anhydride erhalten kann. Sie werden durch verd. Säuren rasch, langsamer durch Alkalien zu Ketonen und Säuren verseift. Aus sd. W. können einzelne Verbb. ohne merkliche Zers. umkristallisiert werden. — *Phenyläthylacetylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$. Man bereitet aus 4,8 g Mg, 23 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und 15 g Benzotrinitril die Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{MgBr}$, versetzt sie in Ä. mit 18 g Acetylchlorid, zers. das Rk.-Prod. durch gelindes Erwärmen mit absol. A. u. gießt in Eiswasser; Ausbeute 16,5 g. Farblose Nadeln aus W., F. 126°. — *Phenyläthylbutyrylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, F. 85,5°. — *Phenyläthylisovalerylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, F. 117°. — *Phenyläthylbenzoylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 165°. — *Phenylisobutylacetylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2]\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$, F. 134°. — *Phenylisobutylbenzoylketimid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2]\text{C}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 160°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1353—56. [7/6.*])

RICHTER.

G. Cappelli, *Über den Schmelzpunkt von Acetylsalicylsäure*. Eingehende Unterss. ergaben, daß entgegen den Angaben TSAKALOTOS' bei Best. des F. im Capillarröhrchen keine Zers. eintritt. Der F. liegt nahe bei 135°, wenn das Präparat aus wasserfreien Medien umkristallisiert war. Aus wasserhaltigen Medien wird begierig W. zurückgehalten, wodurch partielle Verseifung eintritt. Die Prodd. der Verseifung drücken den F. herab. (Giorn. di Chim. ind ed appl. 2. 291—300. Juni. Chem. Lab. der Militärsanitätsinspektion.)

GRIMME.

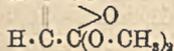
R. Stoermer und Karl Sandow, *Über die Siedepunkte stereoisomerer Zimtsäureester*. (Vgl. STOERMER, GRIMM und LAAGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 959; C. 1917. II. 372.) Es wurde früher beobachtet, daß die Kpp. der Methylster von cis-Zimtsäuren 12—15° tiefer lagen als die der Ester der entsprechenden trans-Säuren, selbst in den Fällen, wo der F. der freien cis-Form einmal höher als der

der *trans*-Form war. Dieselbe Gesetzmäßigkeit wurde jetzt auch an verschiedenen neu dargestellten Alkyläther- β -methylcumarinsäuren wiedergefunden, die durchgängig höher schmolzen als die entsprechenden *trans*-Säuren, während ihre Methyl-ester niedriger als die *trans*-Ester siedeten, so daß man in dem Kp. stereoisomerer Zimtsäureester ein Kriterium für ihre sterische Konfiguration besitzt. Daß auch die Äthylester dasselbe Gesetz befolgen, wird an den *o*-Äthoxy- β -methylzimtsäuren gezeigt. Bei den Estern dieser Säuren ist außerdem der bemerkenswerte Fall zu beobachten, daß die Ester der niedriger schmelzenden *trans*-Form selbst höher schmelzen, als die der höher schm. *cis*-Form, ja sogar, daß ausnahmsweise der Äthylester einen um 10° höher liegenden F. besitzt als der Methyl-ester. — *trans-o*-Oxy- β -methylzimtsäure, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch 5-stdg. Kochen von 4-Methylcumarin mit 33%_{ig}. KOH; Ausbeute 60%. Krystalle aus verd. CH_3OH . F. 160° . Bei kurzem Einleiten von HCl-Gas in die schwach erwärmte methylalkoh. Lsg. entsteht der *Methylester*, Krystalle vom F. 143° , während bei längerer Behandlung mit HCl-Gas 4-Methylcumarin zurückgebildet wird. — *trans-o*-Methoxy- β -methylzimtsäure. Aus der Oxyssäure durch Dimethylsulfat. Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 96° . *Methylester*, Kp.₂₈ 178 – 179° . — *allo-o*-Methoxy- β -methylzimtsäure. Man dampft 3,2 g 4-Methylcumarin mit 2,2 g KOH, 6 g W. und 2 g A. bei 100° ein, verd. mit 6 g W., esterifiziert durch Erwärmen mit 5 g Dimethylsulfat und verseift den Ester durch Kochen mit überschüssigem Alkali. Krystalle aus CH_3OH , F. 123° . *Methylester*. Erstarrt nach sehr langem Stehen zu Krystallen; F. 44° ; Kp.₂₈ 164° . — *trans-o*-Äthoxy- β -methylzimtsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystalle aus verd. CH_3OH ; F. 111 – 112° . *Methylester*. Krystalle aus verd. CH_3OH ; F. 43° ; Kp.₁₃ 160 – 161° . *Äthylester*. Krystalle aus verd. A.; F. 53° . *Amid*. Krystalle aus CS_2 ; F. 97° . — *allo-o*-Äthoxy- β -methylzimtsäure. Krystalle aus verd. CH_3OH ; F. 138° . Geht bei 5-stünd. Erhitzen mit 33%_{ig}. KOH glatt in die stabile Säure über. *Methylester*. Kp.₁₃ 148 – $148,5^\circ$. *Äthylester*. Kp.₁₁ 152° . *Amid*. Krystalle aus CS_2 ; F. 118° ; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *trans-o*-Propyloxy- β -methylzimtsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Durch Kochen von 5 g β -Methylcumarsäure mit 1,3 g Na und 9,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in 30 ccm A. und Verseifung des Ätheresters mit alkoh. KOH. Nadeln aus verd. A.; F. 72° . *Methylester*. Kp.₂₀ 177° . — *allo-o*-Propyloxy- β -methylzimtsäure. Aus 5 g 4-Methylcumarin, 1,4 g Na, 5,3 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 30 ccm A. bei 100° . Krystalle aus verd. A.; F. 108° . *Methylester*. Kp.₂₀ 167° . — *trans-o-n*-Butyloxy- β -methylzimtsäure. Nadeln aus verd. CH_3OH ; F. 57° . *Methylester*. Kp.₂₄ 187 – 188° . — *cis-o-n*-Butyloxy- β -methylzimtsäure. Krystalle aus verd. A. oder Toluol; F. 74° . *Methylester*. Kp.₂₄ 175° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1283–89. 10/7. [4/5.] Rostock, Organ. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.)

RICHTER.

R. Stoermer und H. Kirchner, *Über die Siedepunkte der Ester stereoisomerer ungesättigter Säuren*. (Vgl. STOERMER und SANDOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1283; vorst. Ref.) Die von STOERMER u. SANDOW beobachteten Siedepunktregelmäßigkeiten finden sich auch bei den Estern halogenierter Zimtsäuren wieder, soweit deren Konfiguration mit Sicherheit bekannt ist. Für die niedriger schm. α -Chlorzimtsäure wird die schon früher auf Grund der großen Übereinstimmung mit der *allo*- α -Bromzimtsäure angenommene *cis*-Konfiguration nunmehr auch durch den Kp. des Methyl-esters nahegelegt. Die Auffassung der β -Chlorzimtsäure vom F. 132° als *cis*-Säure (vgl. STOERMER und HEYMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1249; C. 1913. I. 1968) steht ebenfalls mit dem Kp. des Methyl-esters im Einklang. Die Konfiguration der α -Jodzimtsäuren von BOUGAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 363; Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 246; C. 1917. I. 197. 1918. I. 826) wird aus den Kpp. ihrer Methyl-ester gefolgert. Eine Stütze für die angenommenen Konfigurationen wird auch durch die Tatsache geliefert, daß

die Stellung des Halogens in den α - u. β -halogenierten Säuren fast ohne Einfluß auf die Kpp. der Ester ist. Dagegen sind die FF. der freien Säuren, sowie ihrer Ester und Amide zur Konfigurationsbest. nicht verwertbar. — Eine analoge Siedepunktsregelmäßigkeit in der aliphatischen Reihe ist nicht ohne weiteres zu erwarten. Die Angaben von ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2280; vgl. auch ANSCHÜTZ und SELDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1386) über die Kpp. von *Maleinsäuredimethylester* (205°) und *Fumarsäuredimethylester* (192°) konnten bestätigt werden. Möglicherweise kommt jedoch dem Maleinsäuredimethylester die nebenstehende Lactonformel zu, zumal die Kpp. des Chlormaleinsäure- und Chlorfumarsäurechlorids in derselben Richtung liegen (vgl. OTT, LIEBIGS Ann. 392. 245; C. 1912. II. 1618), und dem ersteren sicher die Lactonformel zukommt. Auch das spektrochemische Verhalten der beiden Ester ist analog (vgl. v. AUWERS, EISENLOHR, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 115; C. 1911. II. 521).



trans- α -Chlorzimtsäuremethylester. Aus der Säure u. methylalkoh. HCl. Derbe Kryställchen aus A., F. 33–34°, Kp.₃₈ 167° (korr.), Kp._{0.5} 108–109° (korr.). — *cis*- α -Chlorzimtsäuremethylester. Die allo-Säure vom F. 111° wurde zwecks Vermeidung einer Umlagerung in Ggw. von Alkali oder Soda mit Dimethylsulfat in der Wärme esterifiziert. Fl., die angenehm, aber weniger stark als der stabile Ester riecht. Kp.₃₈ 153–154°, Kp._{0.5} 98–99°. — *trans*- α -Bromzimtsäuremethylester. Nach langem Stehen erstarrendes Öl, F. 23°, Kp.₃₈ 177–178° (korr.), Kp._{0.5} 120–121° (korr.). — *cis*- α -Bromzimtsäuremethylester. Veresterung analog der Chlorverb., Kp.₃₈ 167.5 bis 168.5° (korr.), Kp._{0.5} 111° (korr.). — *cis*- α -Chlorzimtsäureamid. F. 134°, Kp.₁₈ 210°, Kp._{0.5} 153–154° (korr.). — *trans*- α -Chlorzimtsäureamid. F. 121°, Kp.₁₈ 216–217°, Kp._{0.5} 158–160° (korr.). — *cis*- α -Bromzimtsäureamid. F. 129°, Kp.₁₈ 215–216°. — *trans*- α -Bromzimtsäureamid. F. 117–118°, Kp.₁₈ 212–213° unter teilweiser Zers. — α -Jodzimtsäure. Die Darst. aus Benzalmalonsäure und Jod nach CLAISEN und CRISMER (LIEBIGS Ann. 218. 140) gelang nicht. Bei der Behandlung von Phenylbrenztraubensäuresemicarbazon mit Jod, NaOH und Soda nach BOUGAULT erhält man aus 17,5 g Semicarbazon höchstens 2,5 g der Isomeren; in der Hauptsache entsteht 1-Phenylacetyl-semicarbazid neben Phenylelessigsäure. Zur Darst. der α -Jodzimtsäuren versetzt man 17 g Semicarbazon in überschüssiger 20%ig. NaOH mit 80–100 g Jod in KJ-Lsg., säuert mit SO₂ an, führt die Säuren durch K₂CO₃ in die K-Salze über u. säuert mit Essigsäure an, wodurch die stabile Säure ausfällt, während man die labile Form durch Ansäuern des Filtrats mit HCl gewinnt; Ausbeute zusammen 8 g. Stabile Säure. Weiße Blättchen aus Bzl., F. 162–163°. Identisch mit der von ORTOLEVA als β -Jodzimtsäure bezeichneten Säure (vgl. Gazz. chim. ital. 29. I. 503; C. 99. II. 527). Methylester. Aus dem Ag-Salz der Säure u. jodfreiem CH₃J im CO₂-Strom. Kp._{0.55} 132–133° (korr.). Labile Säure. Derbe gelbe Krystalle aus Gasolin im CO₂-Strom, F. 110–111°. Methylester, Kp._{0.4} 114 bis 115° (korr.). — *trans*- β -Chlorzimtsäuremethylester, F. 29°. — *cis*- β -Chlorzimtsäuremethylester. Durch Kochen des Ag-Salzes der Säure mit jodfreiem Jodmethyl unter Zusatz von Ag-Pulver im Dunkeln; Zugabe von etwas CH₃OH vermehrt die Ausbeute erheblich. Erstarrt nach langem Stehen zu Krystallen; F. 34°, Kp._{0.5} 96 bis 97° (korr.). — *trans*- β -Bromzimtsäuremethylester. Die Säure wurde zum Teil aus der *cis*-Form durch Umlagerung mit Brom an der Sonne hergestellt und wie die *cis*- β -Chlorzimtsäure verestert. Methylester. Fl., Kp._{0.6} 122° (korr.). — *cis*- β -Bromzimtsäuremethylester. Esterifizierung über das Ag-Salz. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 56°, Kp._{0.5} 110–111° (korr.). — *trans*- α,β -Dichlorzimtsäuremethylester. Aus dem Ag-Salz der Säure. Fl., Kp._{0.5} 121° (korr.). — *cis*- α,β -Dichlorzimtsäuremethylester. Darst. aus dem Ag-Salz. Öl, Kp._{0.5} 113° (korr.). — *trans*- α,β -Dibromzimtsäuremethylester. Aus dem Ag-Salz der Säure. Säulen aus verd. CH₃OH. F. 64

bis 65°. Bei der Dest. in eine reine Vorlage bleibt er längere Zeit fl., erstarrt aber beim Impfen sofort unter starker Wärmeentw., scheint also dimorph zu sein. $Kp_{0,5}$ 138° (korr.). — *cis- α,β -Dibromzimtsäuremethylester*. Aus dem Ag-Salz. Gelbliches Öl, $Kp_{0,5}$ 124° (korr.). — *Fumarsäureester* kann auch in Sodalg. durch Dimethylsulfat leicht dargestellt werden. F. 102°. Maleinsäuredimethylester kann nicht auf die gleiche Art erhalten werden, da sich hierbei äußerst leicht Fumarsäureester bildet. — *β -Äthoxyzimtsäure*. Der Äthylester, nach Privatmitteilung von CLAISEN dargestellt, zeigt Kp_{90} 175—176° und verharzt beim Belichten der Bzl.-Lsg. mit Quarzlicht stark. Liefert bei der Verseifung die freie Säure vom F. 163 bis 164° (aus CH_3OH); hierbei wurde einmal eine in CH_3OH leichter l. Säure (allo-Form?), F. 78°, aus Bzn., erhalten; sie gab mit $FeCl_3$ keine Färbung mehr, lieferte mit $KMnO_4$ wie die hochschm. Säure den Geruch nach Benzoesäureester und war in CCl_4 bei 20° 18mal löslicher als die hochschm. Säure. Die Säure vom F. 163° wird durch ultraviolettes Licht in Bzl., offenbar unter B. von Äthoxystyrol, stark zers. — Auch bei Belichtung der *β -Phenoxyzimtsäure* vom F. 144°, bzw. ihres Na-Salzes wurde hauptsächlich Phenoxytyrol neben unveränderter Säure beobachtet; bei Belichtung des Esters und nachfolgender Verseifung wurde in geringer Menge eine Säure vom F. 120° erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1289 bis 1299. 10/7. [4/5.] Rostock, Organ. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ.) RICHTER.

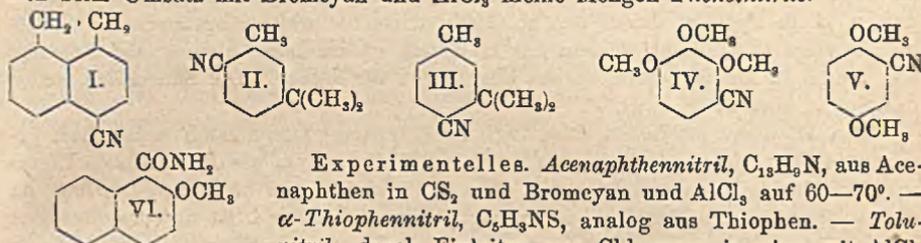
Pascal, *Thermische Analyse der Nitrierungsprodukte des Naphthalins*. Naphthalin und Mononitronaphthalin bilden nach ihrer Erstarrungskurve ein Eutektikum von der Zus. 26,5% Naphthalin und dem F. 36,7°. Die Schmelzkurve des 1,5-Dinitronaphthalins mit der 1,8-Verb. verläuft stetig und weist ein Minimum bei 145° bei 22,10% 1,5-Dinitronaphthalin auf. Es werden dann die Schmelzkurven der binären Mischungen des Mononitronaphthalins mit den beiden Dinitronaphthalinen wiedergegeben, die miteinander Mischkristalle bilden, ferner die Erstarrungskurven der ternären Gemische des Mononitronaphthalins mit zwei konstant zusammengesetzten Dinitrogemischen. Die Ergebnisse der ternären Systeme werden graphisch wiedergegeben. Daran schließen sich die Erstarrungsdiagramme der Systeme 1,3,8-Trinitronaphthalin-1,5- u. 1,8-Dinitronaphthalin.

Es sollte dann festgestellt werden, welche Isomeren sich beim Nitrieren von Dinitronaphthalin mit einer Säure von der Zus. 30,19% HNO_3 , 62,87% H_2SO_4 , 6,67% H_2O u. 0,27% NO_2 bilden. 100 g 1,2-Dinitronaphthalin lieferten 9,6 g 1,4,8-Trinitro- und 85,1 g 1,3,8-Trinitronaphthalin neben 6,4 g Nichtkristallisierbarem. 100 g 1,5-Dinitronaphthalin ergaben unter denselben Versuchsbedingungen 58,9 g 1,2,5- u. 34,4 g 1,3,5-Trinitronaphthalin neben 6,7 g Nichtkristallisierbarem. Daraus ergibt sich, daß 100 g des technischen Dinitronaphthalins, das ein Gemisch von 1,2- und 1,5-Dinitronaphthalin ist, bei der Nitrierung ein Gemisch von 54,3—57,6% 1,3,8-, 25,5—21,3% 1,2,5-, 14,7—10,9% 1,3,5- u. 6,1- 10,1% 1,4,5-Trinitronaphthalin liefern. Es werden nun die Erstarrungskurven der drei binären Mischungen dieser vier Trinitronaphthaline aufgenommen. Die 1,3,8- u. 1,2,5-Gemische weisen einen eutektischen Punkt bei 96° auf, das 1,3,5- und 1,2,5-Gemisch bildet nur Mischkristalle, das 1,3,5- und 1,3,8-Gemisch zeigt eine komplizierte Kurve. Die Erstarrungskurven der ternären Gemische der Trinitroverb. werden graphisch wiedergegeben. An der Hand der Schaubilder wird gezeigt, daß diese thermische Analyse der Technik von Nutzen sein kann. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 388—408. 5/6. 1920. [31/3. 1918.])

J. MEYER.

P. Karrer, A. Rebmann und E. Zeller, *Einwirkung von Bromcyan auf Kohlenwasserstoffe und Phenoläther unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid*. II. (I. siehe Helv. chim. Acta 2. 482; C. 1920. I. 568.) Ähnlich wie Bzl. usw. reagiert mit Bromcyan und $AlCl_3$ Thiophen und Acenaphthen unter B. von α -Thiophennitril und von Acenaphthennitril (I.). Schlechtere Ausbeuten an Nitrilen lieferten

m-Tertiärbutyltoluol und Naphthalin. Das aus m-Tertiärbutyltoluol gewonnene Nitril war wahrscheinlich ein Gemenge von II. und III., das Naphthalinnitril war wahrscheinlich auch ein Isomergemisch. Acenaphthylen, Inden und Diphenyl lieferten keine Nitrile. Dieselben Resultate wie mit Bromcyan wurden bei Anwendung von Chlorcyan erhalten. Jodcyan ist für die Synthesen weniger geeignet. Wie erwähnt, verläuft die Rk. mit länger aufbewahrtm Bromcyan in anderer Richtung. Bei Bzl. erhält man dann nicht Benzonnitril, sondern *Kyaphenin*. Die Nitrilsynthese wurde auf Phenoläther ausgedehnt und hierbei noch bessere Resultate erzielt als bei KW-stoffen. Aus Phenetol wurde *Phenetol-4-nitril*, aus α -Naphtholäthyläther das *1-Äthoxy-4-cyanaphthalin*, aus Nerolin das *1-Cyan-2-methoxynaphthalin*, aus Veratrol das *1,2-Dimethoxy-4-cyanbenzol*, aus Pyrogalloltrimethyläther das *Nitril* (IV.), aus Resorcindimethyläther das *1,3-Dimethoxy-4-cyanbenzol*, aus Hydrochinondimethyläther das *Hydrochinondimethyläthernitril* (V.) erhalten. Aus Diphenyläther und Anthranolmethyläther wurden keine Nitrile erhalten. Bei der Verseifung des 1-Cyan-2-methoxynaphthalins mit KOH wurde nicht die zugehörige Carbonsäure, sondern deren Amid gewonnen. Neben den Phenoläthernitrilen bilden sich beim Umsatz mit Bromcyan und $AlCl_3$ kleine Mengen *Phenolnitrile*.

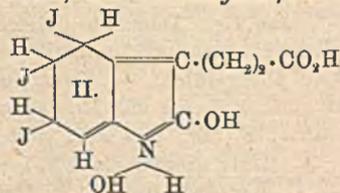
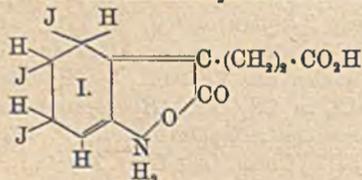


Experimentelles. *Acenaphthennitril*, $C_{15}H_9N$, aus Acenaphthen in CS_2 und Bromcyan und $AlCl_3$ auf 60–70°. — α -*Thiophennitril*, C_6H_5NS , analog aus Thiophen. — *Tolunnitril*, durch Einleiten von Chlorcyan in eine mit $AlCl_3$ versetzte Toluollsg. — Bei der Einw. von Bromcyan und $AlCl_3$ auf Acenaphthen in CS_2 -Lsg. bildete sich *Phenetolnitril*, F. 61–62°, aus Lg., und das *Nitril der p-Oxybenzoesäure*. In analogem Reaktionsverlauf wurde aus α -Naphtholäthyläther *1-Naphtholäthyläther-4-nitril*, F. 85°, aus Lg., und α -*Naphtholnitril*, F. 170°, aus verd. A. erhalten. Nerolin lieferte *1-Cyan-2-methoxynaphthalin*, F. 94°, aus Lg. Liefert nach 12-stdg. Erhitzen mit alkoh. KOH das *Amid* VI., Krystalle aus A., F. 150°. — *Nitril der Trimethyläthergallussäure* = IV. B. analog aus Pyrogalloltrimethyläther; F. 58°, aus Lg. Liefert bei der Verseifung die zugehörige Carbonsäure, F. 97°, aus W. — *1,3-Dimethoxy-4-cyanbenzol*, B. analog aus Resorcindimethyläther; F. 89°, aus Lg. Daneben entsteht *5-Methoxy-2-oxybenzonitril*, F. 151°, aus Bzl. Das Resorcindimethyläthernitril wurde durch Verseifung in den Äther der β -Resoreylsäure übergeführt. — *Veratrolnitril*, B. analog aus Veratrol. — Hydrochinondimethyläther liefert mit Bromcyan und $AlCl_3$ in CS_2 -Lsg. *Hydrochinondimethyläthernitril*, F. 80°, aus Lg., und *Hydrochinonmonomethyläthernitril*, F. 122°, aus W. + A. (Helv. chim. Acta 3. 261–72. 15/3. [31/1.] Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖN.

E. C. Kendall und A. E. Osterberg, *Die chemische Identifizierung des Thyroxins*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. KENDALL, Journ. Biol. Chem. 39. 125; C. 1920. III. 314.) Das farb-, geruch- u. geschmacklose Thyroxin kann aus wss. und alkoh. Lsgg. in mkr. Krystallen abgeschieden werden, unl. in allen organischen Lösungsmitteln, außer solchen von stark basischer oder saurer Natur, l. in A. in Ggw. von Mineralsäure oder Alkalihydroxyd, F. ca. 250°, nicht leicht oxydierbar oder reduzierbar, eine schwache Säure, die aber in Ggw. von Mineralsäuren basische Eigenschaften besitzt. Es werden die Gründe angegeben, die für das Thyroxin von der Zus. $C_{11}H_{10}O_5N_2J_2$ die Auffassung als *Trihydrotrijodoxyindolpropionsäure* (l. c.) rechtfertigen, die auch durch eine an anderer Stelle zu beschreibende Synthese gestützt wird. Die B. des *Acetylderivats* und des *Ureids* wird beschrieben.

Thyroxin ist zwar sl. in Alkalien und NH_4OH , aber das NH_4 -Salz wird bereits beim Kochen mit W. vollständig hydrolysiert. Alkalicarbonate werden zwar durch die Verb. bei 100° zerlegt, aber Ggw. überschüssiger CO_2 fällt bereits die Monometallsalze aus der Lsg. aus. Dieses Verhalten und besonders auch das des Basalzes wird erklärt dadurch, daß die Phenolgruppe nur sehr locker Basen bindet, und hier leicht Hydrolyse eintritt. Beim Waschen der Mono- Na-, K- und NH_4 -Salze mit reinem W. unterliegt auch die Bindung an der Carbonylgruppe der Hydrolyse. Ein *Disilbersalz* konnte zwar nicht gewonnen werden, aber das erhaltene Salz kam im Ag-Gehalte dem für jenes berechneten doch recht nahe. *Disalze mit Na, K und NH_4* werden aus den Lsgg. in Alkalien, bezw. NH_4OH durch Zusatz eines entsprechenden Salzes, am besten des Chlorids, krystallinisch abgeschieden. Solche Salze wurden auch von *Ba, Ca, Mg, Ni, Zn und Cu* gewonnen. Ferner wurde aus dem Ag-Salz mit CH_3J der *Dimethylester* gewonnen, der bei Erhitzen mit verd. alkoh. NaOH zum *Monomethyläther* verseift wird. — Die *Ketoform*, in welche die gegen Alkalien sich betätigende Enolform (F. 204°) besonders durch W. u. H-Ionen übergeführt werden kann, unterscheidet sich von ihr in der Form der Krystalle (6 verschiedene Formen) und durch geringe Löslichkeit, z. B. in Pyridin, durch den F. (250°) u. ist bei weitem beständiger. Sie ist unl. in allen organischen Mitteln mit H'-Konz. gleich oder kleiner als diejenige von Eg., l. in Ameisensäure, daraus aber durch W. fällbar. Die Säuresalze, selbst das Sulfat, sind in W. swl.

Die *Form mit geöffnetem Ring* (vgl. I. Mitteilung) ist im noch mangelhaft gereinigten Thyroxin anzunehmen, da hier sowohl die sauren als die basischen Eigenschaften stärker ausgesprochen sind. Sie findet sich ferner beim *Acetylderivat*, da dieses, obwohl keine Enolform mehr möglich, in A. leichter l. ist und zweibasische Salze bildet. Ferner entsteht diese Form bei Zusatz von Säuren zu alkal. Lsgg. in Gestalt entsprechender Salze, selbst eines Carbonats, die in A. l. sind und sämtlich bei ca. 204° schmelzen. Das Sulfat dieser Form kann auch direkt aus demjenigen der Ketoform gewonnen werden, wenn dieses in wenig A. vorhanden ist, und W. zugefügt wird. Wird irgendein Säuresalz der offenen Form mit destilliertem W. gekocht, so wird das Säureradikal von der Aminogruppe abgespalten, und es bildet sich die *Aminocarboxylsalzform* (I), lange, büschelförmige Blättchen vom F. 225° . Ist das abgespaltene Säureradikal aber genügend stark, so entsteht an deren Stelle unter Abspaltung von H_2O die Ketoform frei oder als Säuresalz. — Eine der Aminocarboxylsalzform tautomere Form, die *Aminohydratform* (II),



F. 216° , scheidet sich in feinen verzweigten Krystallen aus, wenn eine h. alkal. Lsg. des Thyroxins nach Entfernung von der Flamme mit 10% NH_4Cl versetzt wird. Durch Kochen einer Suspension in W. mit wenig Ameisensäure verwandelt sich diese Form in die tautomere vom F. 225° . — Der leichte Übergang der verschiedenen Formen ineinander bringt es mit sich, daß sie alle gleichzeitig auftreten können. Er wird im wesentlichen der OH-Gruppe (in der Enolform) zugeschrieben und mit der großen Reaktionsfähigkeit des Thyroxins im Organismus in Zusammenhang gebracht. Die beste Art, den Ringschluß herbeizuführen, ist die Lsg. in A., der NaOH enthält, Einleiten von CO_2 , Abdestillieren des A. aus dem Filtrat und Stehenlassen der verbliebenen wss. Lsg. (vgl. Darst. in der I. Mitt.).

— Die verschiedenen Formen des Thyroxins, ihre Übergänge, zahlreiche Salze und Derivate sind durch Mikrophotogramme wiedergegeben.

Bei Best. des Amino-N im App. von VAN SLYKE gab alkal.-wss. Lsg. von Thyroxin 70% des Gesamt-N, die Ketoform O, die Aminocarboxylsalzform ca. 15%. Zusatz von HNO_3 zu alkoh. Lsg. oder wss. Suspension von Thyroxin in Ggw. von HCl gibt Gelbfärbung, die bei Zusatz von NH_3 tiefrot, in verd. Lsg. rosensrot wird. Bei Ggw. von H_2SO_4 oder $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ statt HCl ist das Gelb schwächer und führt Zusatz von NH_3 zu gelblichoranjer Färbung.

Zn spaltet aus Thyroxin in alkal. wie in saurer Lsg. J ab und scheint auch den organischen Kern zu verändern. Alle Metalle, außer Ni und den Schwermetallen, Ag, Au und Pt reduzieren beim Kochen in alkal. Lsg. — H_2O_2 ist ohne unmittelbare Wrkg., in k. saurer Suspension widersteht die Verb. auch der Oxydation durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder HJO_3 . KMnO_4 oder Br zerstören sie in k. wss. Lsg.. BENEDICTSche Cu.-Lsg. oxydiert nur in Ggw. von NaOH, nicht von NH_3 . Gegen J ist die Ketoform beständig, nicht aber die Enolform. — Beim Stehen am Sonnenlicht färbt sich schwach alkal. Lsg. erst gelb, dann braun. Zugleich tritt aromatischer, etwas an Nicotin erinnernder Geruch auf, und wird J abgespalten, zuerst als HJO, die später in J und zuletzt in HJ übergeht. Ähnlich ist die Einw. auf das Acetylderivat, wobei aber alsbald neben HJO auch J auftritt. Dieses Derivat ist so unbeständig, daß schon von selbst, anscheinend in einer Lsg., die ungefähr die Rk. des destillierten W. hat, Abspaltung von J und mit Verfärbung und B. eines gelben schmierigen Prod. einhergehende Oxydation des organischen Kerns eintritt. Das Ureid verhält sich ähnlich. — Durch starke NaOH wird Thyroxin erst oberhalb 110° unter B. von NaJ und Indol (wahrscheinlich nur Spuren) zersetzt. Gegen Säuren ist es wenigstens in der Form mit offenem Ring weniger widerstandsfähig, in alkoh. Lsg. erzeugt HCl bei längerer Einw. Braunfärbung, wahrscheinlich durch Polymerisation.

Löslichkeitsverhältnisse. Ketoform 1. in 84000 Teilen W., Sulfat 1. in 76900 Teilen, Mononatriumsalz 1:850 bis 1:570. — Enolform. Das Mononatriumsalz ist ll. in A. — Aminosalzform. Chlorhydrat 1:263000 (25%), Carbonat 1:815000.

Acetylderivat. 100 mg reines Thyroxin werden zu 20 ccm A. mit 100 mg NaOH gegeben, nach vollständiger Lsg. mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, dann nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5 ccm W. und 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 ; der A. wird unter vermindertem Druck (Temp. nicht über 40°) abdestilliert, die abgeschiedenen Krystalle des Sulfats in ca. 15 ccm A. gel., die filtrierte Lsg. in ein Gemisch von 200 ccm sd. W. und 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 gegeben (oder die Lsg. in 25 ccm A. mit 5 g Na-Acetat und 10 ccm 30%ig. NaOH versetzt, der A. unter vermindertem Druck abdestilliert und das abgeschiedene Dinatriumsalz [lange, flache Tafeln] in A. gel. und in sd. verd. H_2SO_4 wie vorher eingetragen). Es scheidet sich die freie Acetylverb. ab, die in reinem Zustande nach Trocknen in Ä. unl. ist, während sie vorher aus dem W. ausgeäthert werden konnte. Sie hat bei dieser Art der Abscheidung F. 238°, bei Abscheidung aus dem Na-Salz durch Waschen mit verd. Essigsäure F. 152° (hier vermutlich in Form mit offenem Ring). — Mit einem noch weniger reinen Prod. (60% J enthaltend) hat KENDALL (Boston Med. and Surg. Journ. 175. 557) bei Myxödem und Kretinismus durch lange fortgesetzte Darreichung typische Heilerfolge, nach sehr lange fortgesetzter Injektion auch toxische Herzwrgk. erzielt. Einmalige Anwendung bei Tieren hatte für sich weder vermehrte Pulsgeschwindigkeit, noch Sinken des Blutdruckes zur Folge; wohl aber wurde bei gleichzeitiger Eingabe von Aminosäuren die Pulsgeschwindigkeit enorm beeinflußt, und konnte sogar der Tod eintreten. (Journ. Biol. Chem. 40. 265—334. Nov. [15/9.] 1919. Rochester [Minn.], Mayo Foundation.)

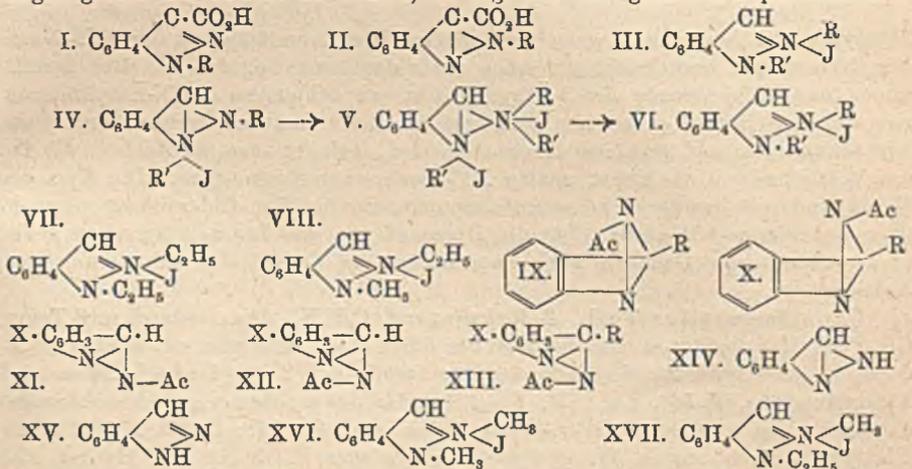
SPIEGEL.

K. v. Auwers und Marianne Duesberg, Über Struktur- und Stereoisomerie

bei Indazolderivaten und die Konstitution der Indazole. (Vgl. v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1330; v. AUWERS und DERESER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1340; C. 1919. III. 712. 713; v. AUWERS, SCHWEGLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1211; folg. Ref.) Beim Erhitzen von Indazolen mit Alkyljodiden auf 100° entstehen in guter Ausbeute unter gewöhnlichem Druck nicht völlig unzersetzt sd. 2-Alkylderivv., in Ggw. von Alkali dagegen in überwiegender Menge die wesentlich niedriger u. unzersetzt sd. 1-Alkylderivv., welche von den beigemenigten 2-Verbb. besser als durch Dest. auf Grund der erheblich größeren Löslichkeit ihrer Pikrate in A. u. Ä. getrennt werden können. Die Struktur der beiden Reihen ergibt sich aus der Identität der niedriger sd. Verb. mit den nach E. FISCHER aus o-Alkylaminoketonen erhältlichen 1-Verbb. u. dem Ergebnis des Abbaues der Alkylindazolcarbonsäuren, von denen diejenigen der Formel I. quantitativ die niedriger sdd., diejenigen der Formel II. glatt die höher sdd. Isomeren liefern. Die isomeren Alkylverb. unterscheiden sich namentlich durch den um 30—40° höheren Kp. der 2-Verbb. und den durchgängig niedrigeren F. der Pikrate der 1-Verbb. Die Pikrate des Indazols. 1-Methyl- und 1-Äthylindazols krystallisieren, entsprechend einer bei Indazolen ziemlich verbreiteten Neigung zum Di- und Polymorphismus, in zwei Formen. Gegenüber den nicht alkylierten Stammkörpern zeichnen sich insbesondere die 2-Verbb. durch eine erhöhte Löslichkeit in W. aus, welche im Verein mit der stärkeren Basizität der letzteren bewirkt, daß die Lsgg. der 2-Verbb. in verd. HCl beim Verdünnen mit W. klar bleiben, während die 1-Verbb. aus ihren Salzlsgg. größtenteils wieder abgeschieden werden. Die Stammkörper besitzen einen honigartigen Geruch, die N-Alkylderivv. riechen nach Chinolin u. Alkaloiden, die Acetylderivv. nach Mäusen. Beim Erhitzen von isomeren 1- und 2-Alkylindazolen mit dem Jodid des gleichen Alkyls erhält man identische, mit dem Jodid eines anderen Alkyls isomere quartäre Indazoliumverb.; homologe Alkylindazole der gleichen Reihe liefern mit umgekehrt homologen Alkyljodiden verschiedene, homologe Alkylderivv. verschiedener Reihen bei gleicher Behandlung dagegen identische Indazoliumverb. Ein zweites Mol. Alkyljodid läßt sich an diese nicht anlagern. Von den hiernach für die quartären Verb. einzig möglichen Formeln III. und IV. erklärt III. am ungezwungensten den Verlauf eines oberhalb des F. eintretenden Zerfalls, bei welchem die Additionsprod. der 1-Alkylderivv. die ursprüngliche Base zurückliefern, die aus 2-Alkylverb. hervorgegangenen Additionsverb. dagegen unter Verlust des ursprünglich vorhandenen Alkyls in 1-Alkylindazole übergehen. Die B. der quartären Salze der Formel III., die in ihrem Bau übrigens auch den Jodalkylaten einfacher Pyrazole entsprechen, aus 2-Alkylindazolen kann durch eine desmotrope Umlagerung eines primären Additionsprod. IV. oder durch Annahme einer intermediären Anlagerung und Abspaltung eines zweiten Mol. Alkyljodids gemäß V. und VI. erklärt werden. Äthyl haftet am N fester als Methyl und beeinflußt daher den Verlauf der Spaltung in dem Sinne, daß die Zers. der Diäthylverb. (VII.) wesentlich langsamer verläuft, und aus der Verb. (VIII.) neben dem Hauptprod. 1-Methylindazol auch eine gewisse Menge 2-Äthylindazol erhalten wird. Die Tatsache, daß bei der Alkylierung der Stammindazole in Ggw. von Alkali die 1-Derivv. um so glatter entstehen, je leichter die entsprechenden Indazoliumjodide in die gleichen Verb. u. Alkyljodide zerfallen, während die Menge des isomeren Deriv. mit einer nach verschiedenen Richtungen erfolgenden Spaltung des quartären Jodids zunimmt, weist auf die Möglichkeit ähnlicher Rkk. bei dieser Synthese hin. Die besprochene Zers. bietet auch eine einfache Handhabe zur Gewinnung reiner 1-Alkylverb. aus den 2-Alkylderivv. oder aus dem in alkal. Lsg. entstehenden Gemisch von 1- und 2-Alkylindazolen.

Die Isomerie des stabilen 2-Acetylindazols vom F. 42—43° und des labilen Acetylindazols vom F. 106°, das sich leicht in die Verb. vom F. 42° umlagert, ist als

eine räumlich bedingte aufzufassen. Denn die beiden Acetate unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen HgCl_2 , mit dem sie verschiedene, mit verd. HCl die ursprünglichen Acetate regenerierende Verbb. liefern. Das stabile Isomere gibt mit AgNO_3 auch in konz. alkoh. Lsg. keinen Nd., während die labile Verb. Kristalle vom F. $128-130^\circ$ liefert; H_2PtCl_6 fällt aus der Lsg. in konz. HCl die stabile Verb. als solche, die labile Verb. als eigelbes Pt -Salz vom F. 266° . HCl -Gas fällt aus der äth. Lsg. des stabilen Acetats das schon durch feuchte Luft hydrolysierbare Hydrochlorid des stabilen Acetats, aus der Lsg. der labilen Verb. salzsaures Indazol. Analog den beiden Acetylverbb. wurden aus Indazol u. den entsprechenden Säureanhydriden stabiles 2-Propionyl- und 2-Benzoylindazol, aus Indazolsilber und Säurechloriden oder aus Indazol nach der Pyridinmethode die betreffenden labilen Isomeren erhalten, unter denen sich die labile Benzoylverb. durch eine erhöhte Haltbarkeit auszeichnet. Aus 3-Methyl- und 3-Äthylindazol konnten labile Acetylderiv. bisher nicht dargestellt werden. Von den labilen 2-Acylverbb. schm. Acetat und Propionat höher, das Benzoat niedriger als die stabilen Formen, entsprechend einer beim Acetat und Propionat im allgemeinen geringeren, beim Benzoat größeren Löslichkeit. Die Art der vorliegenden Isomerie ist durch eine Ablenkung der den Säurerest tragenden Valenz des N-Atoms aus der zu den Ebenen der anderen Ringe stark geneigten Ebene des Dreiringes nach verschiedenen Richtungen gemäß IX. und X. zu deuten, analog den bei gewissen Piperidinderiv.



(HARRIES, LIEBIGS Ann. 417. 107; C. 1919. I. 538), Tetrahydrochinolinverbb. (FREUND und KESSLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 213; C. 1919. III. 18), sowie beim Fall des Methylisopelletierins und Methylconhydrinons (HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 964. 1622. 53. 129; C. 1919. III. 94. 833. 1920. I. 1504) beobachteten Isomerien. Das Auftreten einer solchen Isomerie bei den 2-Acylderiv. mag mit einer gewissen Ähnlichkeit ihres Baues mit dem der Oxime zusammenhängen, und es wären die in 3 nicht substituierten Indazole mit den Oximen aromatischer Aldehyde, die Deriv. des 3-Methylindazols und seiner Homologen mit den Oximen des Acetophenons und anderer gemischter Ketone zu vergleichen. Nach der Nomenklatur der Aldoxime wären demnach die labilen Acylverbb. als syn-Formen (XI), die stabilen als anti-Formen (XII) zu bezeichnen, während den 3-Homologen nach Analogie mit Vorbehalt die Formel XIII. zuerteilt wird. Die Entstehung der labilen Verbb. aus den Ag Salzen kann man sich so vorstellen, daß entweder bereits in den letzteren die das Ag tragende Valenz vom Benzolring weg aus der Dreiringebene abgelenkt ist, oder daß bei n. Lage dieser Valenz sich das Säurechlorid

im ersten Augenblick an die vierte u. fünfte Valenz dieses N-Atoms anlagert und darauf erst AgCl abgespalten wird.

Um eine Entscheidung zwischen den beiden für das Indazol möglichen Formeln XIV. und XV. zu treffen, wurden 1- und 2-Alkyindazole spektrochemisch untersucht, ihre theoretische Mol.-Refraktion und -Dispersion berechnet und die spezifischen Exaltationen und Depressionen mit den am 3-Äthylindazol ermittelten Werten verglichen. Die letzteren passen sich den hier folgenden Konstanten der

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
1-Äthylindazol	44,81	45,20	1,51	2,51
2-Äthylindazol	45,59	46,03	1,69	2,83
1-Äthyl-3-methylindazol	49,75	50,16	1,63	2,74
2-Äthyl-3-methylindazol	50,28	50,76	1,85	3,13
	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1-Alkyindazole	-1,45	-1,55	-27%	-27%
2-Alkyindazole	+0,96	+1,00	+18%	+20%
$C_6H_4 \begin{cases} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown N \\ \diagup NH \end{cases}$	-0,88	-0,85	-21%	—
$C_6H_4 \begin{cases} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown N \\ \diagup NH \end{cases}$	+1,03	+1,14	+9%	—

2-Alkylderiv. besser an, wenn man die größere Zuverlässigkeit der $E\Sigma$ -Werte der Refraktionen berücksichtigt. Auch unter der Annahme, daß die Mol.-Refraktionen und -Dispersionen des 3-Äthylindazols von denjenigen des N-Äthylindazols nur um den Betrag abweichen, um den sich die refraktometrischen Äquivalente von sekundärem und tertiärem N unterscheiden, gelangt man zu Zahlen, die für das 3-Äthylindazol die Konst. analog XIV. wahrscheinlich machen. Die Kpp. der N-Alkyindazole gewähren keine Anhaltspunkte für die Konst. der ihnen zugrunde liegenden Stamm-KW-stoffe. Für die Dreiringformel des Indazols sprechen außer spektrochemischen Gründen auch entschieden der Verlauf der Alkylierung und Acylierung.

Experimenteller Teil. *2-Methylindazol*, $C_8H_8N_2$. Aus Indazol u. 3 Teilen CH_3J bei 100° (6 Stdn.); aus Indazolsilber durch 2std. Schütteln mit 4 Mol. CH_3J ; durch Erhitzen von 2-Methylindazolcarbonsäure-3 auf 230° . Derbe Prismen und Tafeln aus PAe. F. 56° ; Kp. 261° ; Kp.₁₆ 135° . In den meisten organischen Lösungsmitteln ll. Die von SCHAD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 218; C. 93. I. 532) durch Umkrystallisieren aus h. W. gewonnene Verb. vom F. 37° ist ein Hydrat, das im Vakuum über H_2SO_4 in die wasserfreie Form übergeht. Mit $HgCl_2$ u. $AgNO_3$ entstehen wl. Doppelverb. Pikrat (1 Base:1 Säure). Gelbe Nadelchen aus A., F. 168° . — *1-Methylindazol*. Man kocht 1 Mol. Indazol mit 2 Mol. CH_3J und 1,5 At. Na in wasserfreiem CH_3OH unter Hg-Verschluß bis zur neutralen Rk. und arbeitet das Gemisch nach einem der oben angedeuteten Verfahren auf. Flache Prismen aus PAe., darin weniger l. als das Isomere. F. $60-61^\circ$; Kp. 231° ; Kp.₁₇ 109° . Doppelsalz mit $HgCl_2$. Feine Nadeln aus h. W. Doppelsalz mit $AgNO_3$. Feine Nadeln. Pikrat. Gelbe Nadelchen, die sich allmählich in derbe Krystalle verwandeln. F. $136-137^\circ$. (*Indazolpikrat* krystallisiert aus Ä. in langen, schief abgeschnittenen, goldgelben Blättchen und feinen rosettenförmig verwachsenen, hellgelben Nadelchen, aus A. in hellgelben Nadeln, die auf dem Wasserbade matt werden und goldgelbe Farbe annehmen; F. $136-137^\circ$.) — *1,2-Dimethylindazoliumjodid*, $C_8H_{11}N_2J$ (XVI.). Aus 1- oder 2-Methylindazol u. 3 Teilen CH_3J bei 100° (6-7 Stdn.). Weiße Spieße aus absol. A. F. 187° . Ll. in W. u. A. Mit Pikrinsäure in W. fällt quantitativ 1,2-Dimethylindazoliumpikrat, orange-

farbene Nadelchen aus A., F. 167—168°; im Filtrat kann HJ titrimetrisch bestimmt werden. — *2-Äthylindazol*, $C_6H_{10}N_2$. Gelbliches, chinolinartig riechendes Öl. Kp. 268°; Kp.₁₄ 140°. Ll. außer in PAe. und Bzl.-Ä. — Pikrat. Aus Ä. Nadelchen, die sich in derbe Krystalle verwandeln, aus A. goldglänzende Blättchen. F. 155—156°. — *1-Äthylindazol*. Farbloses Öl. Kp.₉₁ 126—127°. Pikrat. Hellgelbe Nadelchen, F. 148—150°. — *1-Methyl-2-äthylindazoliumjodid*, $C_{10}H_{13}N_2J$ (VIII.). Weiße Nadelchen aus absol. A. F. 172,5—173°. Pikrat, $C_{16}H_{15}O_2N_5$. Goldglänzende Schüppchen aus h. W., F. 196—197°. — *2-Methyl-1-äthylindazoliumjodid*, $C_{10}H_{13}N_2J$ (XVII.). Weiße Krystallm. F. 154°. Pikrat. Orange gelbe Nadeln aus W., F. 149—150°. — *1,2-Diäthylindazoliumjodid*, $C_{11}H_{15}N_2J$ (VII.). Weiße Krystalle aus absol. A., F. 134°. Pikrat. Gelbe Nadelchen aus W., F. 153°. — *2,3-Dimethylindazol*. Glänzende Krystalle aus Ä. F. 79—80°. Pikrat. Gelbes Pulver aus Ä. oder h. W., F. 224—225°. — *1,2,3-Trimethylindazoliumjodid*. Weiße Nadelchen aus absol. A., F. 220—221°.

Stabiles 2-Acetylindazol. Verb. mit $HgCl_2$. Schrumpft gegen 150°, bräunt sich bei höherer Temp. und schm. zwischen 200 und 210°. — *Labiles Acetat*. Wird durch Spuren Jod in Ä. nicht umgelagert. Doppelverb. mit $HgCl_2$. F. 174—175°. — *Stabiles 2-Propionylindazol*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Aus Indazol und Propionsäureanhydrid. Weiße, büschelförmig verwachsene Nadeln aus PAe., F. 52°. Beim Eindunsten der Lsg. in PAe. scheiden sich zunächst derbe Prismen aus, die sich allmählich in Nadeln verwandeln. Kp. 267°. Ll. in A., l. in Ä. Riecht nach Acetamid. — *Labiles Propionat*. Bei rascher Krystallisation aus Ä. oder PAe. perlmutterglänzende Blättchen, bei langsamem Verdunsten der äth. Lsg. glänzende Tafeln. F. 100,5—101,5°; Kp. 267° unter Umlagerung in die stabile Form. Sl. in A., in Ä. schwerer als das Isomere. Riecht nach Mäusen. — *Stabiles 2-Benzoylindazol*, $C_{14}H_{10}ON_2$. Aus Indazol und Benzoesäureanhydrid bei 100°. Nadelchen aus PAe., lange Nadeln aus Ä. F. 94—95°. Unter gewöhnlichem Druck destillierbar, ll. — *Labiles Benzoat*. Derbe Krystalle aus Ä., F. 78°. Gemische gleicher Mengen der Benzoate schmelzen bei 60°. Lagert sich bei der Dest. in die stabile Modifikation um. — *2-Acetyl-3-methylindazol*. Aus Methylindazolsilber und Acetylchlorid in Ä. entsteht hauptsächlich das stabile Acetylderiv. vom F. 72° (vgl. AUWERS u. v. MEYENBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2379; C. 91. II. 429) neben einer geringen Menge einer bei 147° schm. Verb., die sich nicht in das stabile Acetat umlagerte. Ob die labile Verb. in dem ursprünglichen Öl vorhanden war, ließ sich nicht feststellen. — *2-Acetyl-3-äthylindazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$. Aus 3-Äthylindazol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid bei 100° (1 Stde.). Prismen oder derbe Krystalle aus PAe., F. 35,5—36,5°. Zwl. in HCl, aus der Lsg. durch W. fällbar. Die bei der Acetylierung von 3-Äthylindazolsilber entstehende schmierige Krystallm. lieferte beim Umkrystallisieren aus PAe. nur das stabile Acetat.

Darstellung von 3-Äthylindazol, *o-Nitrobenzoylchlorid*, erhalten aus der Säure und 4 Teilen $SOCl_2$, wurde mit Natriummethylacetessigester nach GEVEKOHT (LIEBIGS Ann. 221. 323) umgesetzt und der in 93%_{ig}. Ausbeute erhaltene *o-Nitrobenzoylmethylacetessigester* nach GEVEKOHT durch 10std. lebhaftes Kochen in Portionen von höchstens 25 g mit H_2SO_4 gespalten. Ausbeute 40% der Theorie an *o-Nitropropiophenon*, $C_9H_7O_3N$. Hellgelbes dickes Öl. Kp.₁₅ 166—167°; Kp.₁₀ 161°. Semicarbazon, $C_{10}H_{12}O_3N_4$. Nadelchen aus A., F. 182—183°. — *o-Aminopropiophenon*, $C_9H_{11}ON$. Durch Reduktion der Nitroverb. mit überschüssigem $SnCl_2$ und HCl; Ausbeute 70% der Theorie. Gelbliche Blättchen oder Tafeln aus verd. A. F. 46—47°. Riecht nach Jasmin. Oxim $C_9H_{11}ON_2$. Nadelchen aus W. oder starke Nadeln aus Bzl. F. 88—89°. — *3-Äthylindazol*, $C_6H_{10}N_2$. Aus dem Aminoketon nach der Vorschrift von E. FISCHER und TAFEL (LIEBIGS Ann. 227. 316) für die Darst. von 3-Methylindazol; Ausbeute 25% der Theorie. Nadeln oder Prismen

Experimenteller Teil. Die stabilen Acetyl- und Propionylverb. wurden durch gelindes Erwärmen der Indazole mit der doppelten Menge Säureanhydrid gewonnen und durch Verreiben mit W. und nötigenfalls etwas Sodalsg. isoliert. Zur Darst. der stabilen Benzoate wurde mit dem doppelten Gewicht Benzoessäureanhydrid längere Zeit erwärmt und dann mit Sodalsg. behandelt. Die Silbersäure wurden aus den Indazolen durch Versetzen der h. alkoh. Lsg. mit 1 Mol. 3,4%ig., wss. NH_3 und Zusatz von 1 Mol. AgNO_3 in 50%ig. A. bei Siedetemp. dargestellt und zwecks Überführung in die labilen Acylderivate staubtrocken in Ä. aufgeschlämmt mit der berechneten Menge frisch über Dimethylanilin destilliertem Benzoylchlorid oder überschüssigem Acetylchlorid umgesetzt. — *6-Nitroindazol*. Man versetzt 10 g 4-Nitro-2-aminotoluol in 500 ccm Eg. bei 10° auf einmal mit 33 ccm 2-n. NaNO_2 , engt die von einem Nebenprod. abfiltrierte Fl. ein und trennt von gleichzeitig entstandenem Nitrokresol durch Ausfällen aus alkal. Lsg. durch CO_2 . Krystalle aus Toluol. F. 181°. *Stabiles 2-Acetylderivat*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. F. 140 bis 141°. Ll. in Eg., Ä. und Bzl., zwl. in CH_3OH , wl. in Bzn. *Labiles 2-Acetylderivat*. Weiße Blättchen. F. 74—75°. Ll. in k. Ä. und Bzn., l. in CH_3OH und A., sl. in Bzl. u. Chlf. *Stabiles Benzoylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. F. 164—165°. *Labiles Benzoylderivat*. Gelblichweiße, seidenglänzende Nadelchen aus Ä. F. 133—134°, ein anderes Präparat schmolz bei ca. 140°. Sl. in Bzl. und Chlf., ll. in Eg. u. Ä., l. in CH_3OH u. A., wl. in Bzn. — *6-Nitro-2-methylindazol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Als einziges Reaktionsprod. beim Schütteln von 6-Nitroindazol in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Beim Erhitzen mit 4 Tln. CH_3J (100°, 4 Stdn.) entsteht daneben in geringer Menge das *1-Methylderivat*. Zur Darst. des letzteren wurde die sd. methylalkoh. Lsg. von 1 Mol. Nitroindazol und 2 Mol. CH_3J mit 1 Äquivalent NaOCH_3 -Lsg. versetzt, dem entstehenden Gemisch von 2- und 1-Derivat letzteres durch k. CH_3OH entzogen u. aus der Lsg. durch W. eine weitere Menge 2-Derivat ausgefällt. Schwefelgelbe Nadelchen. F. 103—109°. Ll. in A., Eg., Bzl., h. CH_3OH , zll. in h. W., wl. in Ä. u. Bzn. — *2-Methyl-6-aminindazol*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3$. Aus der Nitroverb. durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$. Schmutzigweiße Nadelchen aus h. W., F. 156—157°. Ll. in CH_3OH , A., Eg. und h. W., wl. in k. W. und Chlf., swl. in Bzl. und Xylol, fast unl. in Ä. u. Bzn. Ließ sich durch Diazotieren, Reduktion mit $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ und Zers. des Hydrazins mit CuSO_4 in 2-Methylindazol überführen. — *5-Nitroindazol*. Für das Darstellungsverf. von NOELTING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2584; C. 1904. II. 657) wird eine genauere Vorschrift gegeben. Blättchen aus A. F. 208°. *Stabiles 2-Acetylderivat*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Nadelchen aus A., F. 158—159°. Ll. in den meisten organischen Solvenzien, l. in CH_3OH und A., swl. in Bzn. *Labiles 2-Acetylderivat*. Lange Nadeln aus Aceton-Ä. F. 138—139°. Wl. in Ä., CH_3OH , A., zwl. in Eg. und Bzl., swl. in Bzn. *Stabiles 2-Benzoylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Weiße Blättchen, F. 193—194°. Swl. in Ä., Bzn. und k. A., wl. in h. A., zwl. in h. Eg. und Bzl., zll. in Aceton. *Labiles 2-Benzoylderivat*. Wurde auch aus dem Nitroindazol durch 4 Mol. Pyridin und 1 Mol. Benzoylchlorid erhalten. Prismen, F. im vorgewärmten Bade 155°. Swl. in Ä., Bzn. und A., ll. in w. Eg., Bzl. u. k. Aceton. — *4-Nitroindazol*. *Stabiles 2-Acetylderivat*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Weiße Nadelchen aus CH_3OH , F. 144,5 bis 145,5°. Wl. in Ä., Bzn. und h. W., l. in CH_3OH und A., ll. in Eg., Bzl. und Aceton. *Labiles 2-Acetylderivat*. Hellgelbe Nadelchen. F. 119—121°. *Stabiles Benzoylderivat*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. F. 162—163°. Wl. in h. W., Bzn., Ä., CH_3OH u. A., ll. in Eg., Bzl. und Aceton. *Labiles Benzoylderivat*. Hellgelbe Nadelchen aus Ä., F. 130—132°. Wl. in Bzn. und Ä., l. in A. und Eg., sl. in Bzl. und Aceton. — *4-Aminindazol*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$. Aus der Nitroverb. durch FeSO_4 u. NH_3 . Weiße Blättchen aus Bzl. F. 150—151,5°. Ll. in Aceton, A., Eg. und h. W., wl. in Bzl. und Ä., unl. in Bzn. Das Nitrat u. das schwerer l. Hydrochlorid krystallisieren in Blättchen, das Sulfat in Nadeln. Pikrat. Grünlichgelbe Nadelchen aus h. W., zers. sich,

ohne zu schm., bei 175—180°. *Stabiles 2-Acetyl-4-acetaminoindazol*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Durch Erwärmen der Aminoverb. mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid. Weiße Blättchen aus Bzl., F. 201—202,5°. Wl. in h. W., Bzl., Ä. u. Bzn., ll. in A. *Labiles 2-Acetyl-4-acetaminoindazol*. Aus Aminoindazol, 3 Mol. Pyridin und 2 Mol. Acetylchlorid. Hellgelbe Krystalle, F. 155—160°. Swl. in Ä., A., Bzl., zll. in Aceton. — 4-*Acetaminoindazol*, $C_9H_9ON_2$. Durch Erwärmen der Diacetate mit verd. HCl entsteht das bei 223—225° schm., nadelförmige Hydrochlorid. Die freie Base bildet Prismen aus Bzl., F. 145—148°. Ll. in Aceton, CH_3OH , A., l. in Eg., wl. in Bzl. und h. W. — 4-*Cyanindazol*, $C_8H_5N_3$. Aus der in konz. H_2SO_4 bereiteten Diazoverb. des Amins u. Kupfercyanür. Gelbliche Nadelchen aus Bzn., F. 157—160°. — 7-*Nitroindazol*. Durch Verreiben von 3-Nitro-2-aminotoluol mit 1,5 Mol. konz. H_2SO_4 , Lösen des mit W. verd. Prod. auf dem Wasserbade, Zusatz von 2-n. $NaNO_2$ bei 0° und Kochen. Man fällt mit CO_2 aus alkal. Lsg. um. F. 186,5—187,5°. *Stabiles 2-Acetylderivat*. Durch Eindunsten des zuvor erwärmten Gemisches von Nitroindazol und Essigsäureanhydrid über Kalk und Umkrystallisieren aus trockenem Ä. Schwach gelbliche Blättchen, F. 132,5—134°. Ll. in Aceton und Eg., l. in A. u. Bzl., wl. in Ä., swl. in Bzn. *Labiles 2-Acetylderivat*. Nach der Pyridinmethode wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Mit Acetylchlorid in Ä. in geringer Menge entstehende Krystalle vom F. 110—112° gingen beim Schmelzen in das freie Nitroindazol über. In Bzl. wurde anscheinend das gewünschte Prod. erhalten, konnte aber nicht isoliert werden. — 5-*Chlorindazol*, $C_7H_5N_2Cl$. Man nitriert *Benzoyl-p-chlor-o-toluidin*, $C_{14}H_{13}ONCl$ (weiße Nadeln aus Bzl., F. 165—166°, ll. in Aceton, A., Eg., Bzl., wl. in Ä. und Bzn.), in Eg. bei höchstens 18° mit nitrosen Gasen und digeriert die Nitroverb. mit Bzl. Nadelchen aus h. W., F. 119—120°. Sll. in Ä. und Aceton, ll. in A., Eg. u. Bzl., unl. in Bzn. Ll. in verd. Säuren, unl. in Laugen. Pikrat. Gelbe Nadelchen aus h. W., F. 193—195°. *Stabiles Acetylderivat*, $C_9H_7ON_2Cl$. Nadeln aus CH_3OH , F. 144—145°. Ll. in Aceton und Bzl., wl. in A., Ä., Eg., swl. in Bzn. *Labiles Acetylderivat*. Nadelchen aus Ä., F. 119—120°. Ll. in A., Aceton, Eg. u. Bzl., zwl. in Ä. u. Bzn. — 5-*Methylindazol*. Aus der Benzoylverb. des asymm. m-Xylidins durch Überführung in die Nitroverb., F. 71—74°, und Digerieren derselben mit Bzl. F. 117°. Pikrat. F. 169—170°. Hellgelbe Nadeln neben dunkler gelben, rosettenförmig verwachsenen Nadelchen aus W. *Stabiles Acetylderivat*, $C_{10}H_{10}ON_2$. Blättchen und Nadeln aus Bzn., F. 49°. Ll. in Ä., Aceton, Eg. und Bzl., zwl. in CH_3OH und A., wl. in Bzn. *Labiles Acetylderivat*. Farblose Blättchen aus Ä., F. 110—111°. In organischen Mitteln im allgemeinen weniger l. als das Isomere. *Stabiles Propionylderivat*, $C_{11}H_{13}ON_2$. Derbe, weiße Blättchen aus Bzn., F. 59—60°. Ll. in Eg., Aceton, Bzl., wl. in CH_3OH und A., swl. in k. Bzn.; in Ä. erheblich weniger l. als das Acetat. *Labiles Propionylderivat*. Blättchen aus w. Ä., F. 97—98°. Ll. in Ä., Eg., h. Bzl., CH_3OH und A., in k. Bzl. viel schwerer l. als das labile Acetat. *Stabiles Benzoylderivat*, $C_{15}H_{13}ON_2$. Dünne Nadelchen aus Bzn., F. 89,5—90,5°. Sll. in Ä. und Aceton, ll. in CH_3OH und A., Eg. und Bzl., wl. in Bzn. *Labiles Benzoylderivat*. Krystalle aus Ä., F. 120—121°. Ll. in Ä., Aceton, Eg., Bzl., l. in CH_3OH und A., swl. in Bzn. — 2,5-*Dimethylindazol*, $C_9H_{10}N_2$. Farblose Krystalle aus Leichtbzn., F. 76—77°, Kp. 270°. Ll. in Ä., CH_3OH , Aceton, Eg. und Bzl., l. in k. A. und Bzn. Pikrat. Goldgelbe Nadelchen aus W., F. 197—198°, swl. in Ä. Doppelverb. mit $HgCl_2$. Prismen, F. ca. 220°. Doppelverb. mit $AgNO_3$. Lichtempfindliche, weiße Nadelchen aus h. W., F. 124,5—125,5°. — 1,5-*Dimethylindazol*, $C_9H_{10}N_2$. Entsteht fast ausschließlich durch Kochen von 1 Mol. 5-Methylindazol und 1 At. Na in der 12-fachen Menge CH_3OH mit 2 Mol. CH_3J unter Hg-Verschluß bis zur neutralen Rk. Weiße Nadeln aus Leichtbzn., F. 62—63°. Ll. in Ä., CH_3OH , Aceton, Eg., Bzl., weniger in A. Pikrat. Hellgelbe Nadelchen

aus W., F. 159—160°. Hg-Doppelverb. Nadelchen aus h. W., F. 172—173°. Verb. mit AgNO_3 . Schwärzt sich am Licht, F. 157—158°. — 6-Methylindazol, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$. Darst. analog dem 5-Methylderivat. Weiße Blättchen aus h. W., F. 177 bis 178°. Ll. in Ä., Aceton, Eg., wl. in k. A., Bzl., h. W., unl. in Bzn. Pikrat. Goldgelbe Nadelchen aus h. W., F. 163,5—164,5°. *Stabiles Acetylderivat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Farbloses, dickes Öl von angenehmem Geruch, Kp.₁₆ 146—147°. *Labiles Acetylderivat*. Weiße Blättchen aus Ä., F. 116—118°. Ll. in Aceton und Bzl., l. in Ä. und Eg., wl. in k. A., swl. in Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1211—32. 10/7. [31/3.] Marburg, Chem. Inst.) RICHTER.

Oscar Loew, *Eiweißprobleme*. Das gewöhnliche (passive) *Albumin* ist ein Umwandlungsprod. eines primär gebildeten labilen oder aktiven Albumins. Auch die anderen Proteinstoffe sind nicht durch Verankerung von Aminosäuren entstanden, sondern Umlagerungsprod. von ähnlichen labilen Körpern. Bei der B. mancher Proteinstoffe spielt wahrscheinlich der *Aminoglutarisäuredialdehyd* eine Rolle. (Chem.-Ztg. 44. 417—19. 5/6.) JUNG.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

H. E. Billings und A. W. Christie, *Bananenstengel als Kaliquelle*. Die Fruchtspindel des Bananenfruchtstandes enthält in frischem Zustande ca. 92% W., in getrocknetem 4,05% W., 0,44% N, 0,42% P_2O_5 , K_2O 10,46%, davon in W. l. 7,72%. Aus dem verkohlten Material ließ sich durch Ausziehen mit W. ein Salz gewinnen, welches zu 90% aus K_2CO_3 bestand. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 9. 153—54. Febr. 1917. [27/11. 1916.] Berkeley, Landwirtschaftl. Vers.-Station der California Univ.) GRIMME.

L. Farcy, *Das Candelillawachs*. Das aus *Pedilanthus aphyllus* durch Extraktion mit Bzn. in einer Ausbeute von 6% erhaltene Wachs schmolz bei 64—66°, D. 1,001—1,002; freie Fettsäuren entsprechend 13,52—14,06% Cerotinsäure, verestert 21,42—21,92% Palmitinsäure entsprechend 56,59—57,93% Myricilpalmitat, Jodzahl 20,5—21,56, entsprechend 22,52—23,72% Ölsäure. (Ann. des Falsifications 13. 97—99. März-April. Lab. Central du Ministère des Finances.) MANZ.

Kurt Stockert, *Über die Öle einiger einheimischer Pflanzen*. Die Samen der *Walderdbeeren* lieferten (PAe.-Extraktion) ein orangegelbes, trocknendes Öl (14,3%). *Himbeersamenöl*: 22,08, bzw. 24,43% PAe.-Extrakt; schwach trocknend. *Johannisbeersamenöl*: 20,89% Öl. *Samen des großen Wegerich* enthielten 16,73—22,08% süßlich schmeckendes Öl. *Hirtentäschelsamen*: 17,04% Öl. *Hohlzahnnsamen* enthielten 35,06% Öl. Die *Samen des scharfen Hahnenfuß* enthielten 23% leicht trocknendes Öl, gut geeignet zu Firnis. Das Öl der *Steinkleesamen* (8,35%) riecht nach Cumarin. Der Samen vom *grünen Fuchsschwanz* enthielt 8,07%, *Leimkraut* 9,22%, *Sternkraut* 4,82%, *Sauerampfer* 4,67% Fett. (Öl- u. Fettindustrie 2. 61—63. 1/3.) SCHÖN.

Edward Henry Rennie, William Ternent Cooke und Hedley Herbert Finlayson, *Untersuchung eines vorher noch nicht erforschten Harzes aus Xanthorrhoeaarten*. Die *Xanthorrhoeaharze* von der Känguruhinsel und aus Westaustralien enthalten (wie auch andere Arten) *p-Cumarsäure*, frei oder in Form eines Esters, und *p-Hydroxybenzaldehyd*. Durch Wasserdampfdest. einer stark alkal. Lsg. ließen sich folgende, bis jetzt nicht gefundenen Substanzen aus Xanthorrhoeaharze erhalten: A) Rotes Harz von der Känguruhinsel. (Sp.?) — a) Eine kleine Menge einer Fl. mit vanillinartigem Geruch; b) *Pänonol* (2-Oxy-4-methoxyacetophenon); c) Spuren von höher sd. Material. B) Gelbes Harz von *X. Tateana* (Känguruhinsel) außer den Substanzen wie unter A), *Oxypänonol* (s. u.) in einer Menge von $\frac{2}{3}$ des *Pänonols*.

C) Rotes Harz von *X. Preissii* (Westaustralien). Neben Päonol u. Oxypäonol *l-Citronellol* und eine *Verb.*, die wahrscheinlich *Methoxydiphenyläther* darstellt.

Experimentelles. *Nitropäonol*, $C_9H_9O_5N$ (vgl. ADAMS, C. 1919. III. 526). Lange, strohgelbe Nadeln, F. 153°. — *Aminopäonol*. Luftbeständige Nadeln. — *2,4,6-Trioxycetophenonmonomethyläther*, $C_9H_{10}O_4$, F. 79°, Kp.₂₀ 185°. Unl. in W. — *Oxim*. Aus A. durchsichtige Tafeln. Enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz sintert bei 100° zusammen und schm. bei 107° unter Zers. — $C_{13}H_{12}O_2$, wahrscheinlich *Methoxydiphenyläther*. Beim Vers., p-Methoxydiphenyläther herzustellen, wurde in kleiner Menge ein Öl (Kp.₂₀ 170°) erhalten, das nicht damit identisch war. (Journ. Chem. Soc. London 117. 338—50. April [20/2.] Adelaide, Univ.)

SONN.

Hugo Haehn, *Die Zerlegung der Tyrosinase in Komponenten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2029; C. 1920. I. 15.) Von der Vermutung ausgehend, daß die Hemmung der Tyrosinaserk. durch Abtrennung des Aktivators auf Veränderung der Rk. des Milieus beruhe, wurde der Einfluß von Säuren und Alkalien geprüft. Mit saurem Kaliumphosphat allein läßt sich α -Tyrosinase aktivieren, auch mit Essigsäure, während Alkalien stark hemmen. Die Wrkg. ist aber am besten in der Nähe des Neutralpunktes, sowohl überschüssige H-, als überschüssige OH-Ionen hemmen. Als aktivierendes Moment sowohl des natürlichen „Aktivators“, als der bei Zusatz von Säuren zur alkal. Lsg. von α -Tyrosinase + Tyrosin eintretenden Aktivierung ergaben sich Salze. Am schnellsten von den bisher untersuchten aktivieren Zn-, Cd- und Ca-Ionen, ferner das PO_4 -Ion. Die α -Tyrosinase ist ein organischer Stoff, der erst bei 80° zerstört u. durch proteolytische Enzyme nicht zerlegt wird. — Die aktivierenden Salze wirken auch insofern bei der Rk. mit, als sie das molekulardisperse *Melanin* in Grade geringerer Dispersion überführen und dadurch das Farbenspiel hervorrufen. (Biochem. Ztschr. 105. 169—92. 9/6. [26/2.] Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

SPIEGEL.

Robert Evstafieff Rose und Martin William Lisse, *Die Chemie des Holzerfalls. I. Einleitung*. Nach den üblichen Verff. angestellte Unterss. ergaben für gesundes Hartholz (I.), halbverwestes (II.) und ganz verwestes (III.) Holz folgende Werte in %:

	I.	II.	III.
In k. W. l.	4,03	1,75	1,16
In h. W. l.	2,23	4,19	7,77
In Alkali l.	10,61	38,10	65,31
Cellulose	58,96	41,66	8,67
Säurehydrolyse	0,71	0,28	0,17
Pentosane	7,16	6,79	2,96
Methylpentosan	2,64	3,56	6,06
Methoxylgruppen	3,94	5,16	7,80
Feuchtigkeit, geraspelt	9,81	10,63	9,09
desgl., Sägemehl	10,22	9,09	8,97
Ätherextrakt	2,71	2,05	2,72
Asche	0,15	0,15	0,65

Der Holzerfall geht mit einer beträchtlichen Zers. der Cellulose Hand in Hand, während das Lignin widerstandsfähiger ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 9. 284—87. März 1917. [27/11. 1916.] Seattle, Dept. of Chemistry der Washington Univ.)

GRIMME.

Chas. C. Scalione und Herbert S. Blakemore, *Ceanothus velutinus* (Schneebusch) als Quelle für Wachs und Gerbstoff. Die Pflanze wird botanisch beschrieben. Bei der Dest. mit Wasserdampf lieferten Blätter und Sprossen geringe, nicht weiter untersuchte Mengen äth. Öl. Durch Ausziehen mit Bzn. (Kp. 86°) wurden 7,3%

Wachs mit folgenden Kennzahlen erhalten: Freie Säure 20,3, VZ. 93,4, Jodzahl 19,5, REICHERT-MEISZLSche Zahl 7,5. D.¹⁶ 0,988, F. 78—79°. Nach näher beschriebenenem Verf. ließ es sich in KW-stoffe vom F. 50—57°, Cerotin, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ceryl- und Myricylalkohol zerlegen. Außerdem enthielten die Blätter 17,3% Gerbstoff der Catechugruppe. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 8. 411—13. Mai 1916. [4/11. 1015.] Berkeley, California-Univ.) GRIMME.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Arnold Hahn, *Über Urease, Bemerkungen zu den Arbeiten von H. Wester und Pin Yin Yi in diesen Berichten.* Vf. verweist unter Bezugnahme auf die bezeichneten Arbeiten (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 163. 178; C. 1920. III. 151) auf gleiche Ergebnisse eigener (Dtsch. med. Wchschr. 45. 911; C. 1919. IV. 562) Unterss. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 30. 329. [6/6.] Berlin. Krankenhaus der Jüd. Gemeinde.) MANZ.

S. M. Neuschlosz, *Untersuchungen über den Einfluß der Neutralsalze auf die Fermentwirkung.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 17; C. 1920. III. 312.) Unterss. über den Einfluß einzelner Salze u. verschiedener Salzkombinationen auf die Rohrzuckerspaltung durch *Invertase* einerseits, auf die Oberflächenspannung der Invertaselsgg. andererseits führen zu dem Schlusse, daß die Neutralsalze ihre hemmende Wrkg. auf die Fermenttätigkeit (*Invertase*) durch eine Herabsetzung der Dispersität und Verkleinerung der aktiven Oberfläche des Ferments ausüben. — Der Antagonismus der Ionenwrkgg. auf die Fermentation äußert sich in einem Kleinerwerden des Koeffizienten *K* der Adsorptionsisotherme für die Kationenwrkgg. bei Salzmischen: Derselbe erreicht bei dem maximalen Antagonismus seinen Minimalwert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 45—64. 16/6. 1920. [23/12. 1919.] Budapest, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

S. L. Jodidi, S. C. Moulton und K. S. Markley, *Die Musivkrankheit des Spinats, charakterisiert durch die Stickstoffbestandteile.* Spinatpflanzen, besonders die Spitzen, haben bei Befall mit der *Musivkrankheit* einen geringeren Gehalt an Gesamtnitrat, Säureamid, Mono- und Diaminostickstoff, sowie einen etwas größeren Gehalt an NH₃. HNO₃ ist nur in kranken Pflanzen nachweisbar. Diese Erscheinungen beruhen auf Denitrifikation, wobei Nitrate zu Nitriten reduziert werden, die auf die verschiedenen N-haltigen Bestandteile einwirken unter Eliminierung von freiem N, wodurch ein N-Verlust in Form von NH₃ erklärbar ist. In den Wurzeln kranken Spinats tritt nur eine geringe Denitrifikation ein. Die kranken Pflanzenspitzen ergaben einen höheren Peptidstickstoffgehalt als normale. Die Wurzeln kranker Pflanzen ergaben einen höheren Gehalt an Protein-N. Der N-Gehalt des Spinats besteht aus 55% Protein-N, 4,5% Diamino-N, 5,5% Monoamino-N und 6% Peptid-N. 70% der N-haltigen Verb. besitzen direkten Nährwert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1061—70. Mai [16/3.] Washington, Dep. of Agriculture.) STEINHORST.

I. Onodera, *Untersuchungen über die Beschädigung der Pflanzen durch Säuren und über die Reizwirkung der Säuren auf Pflanzen.* Es wird untersucht, bei welcher Konz. die Säuren auf Keimung und Wachstum keinen nachteiligen Einfluß mehr ausüben; alsdann werden die einzelnen Säuren in ihrer spezifischen Wrkg. näher untersucht. Stark verd., wirken die Säuren (z. B. 0,05 g HNO₃ auf 1 l) als Reizmittel förderlich auf Keimung und Wachstum ein. Angeordnet nach ihrer schädlichen Wrkg., ergibt sich die Reihe: Salz-, Schwefel-, Ameisen-, Butter-, Essig-, Salpeter- u. Milchsäure. Das Längenwachstum ist eine eigentümliche Erscheinung an Pflanzen, die in Säurelsg. aufwachsen. Obgleich die Wurzeln das Wachstum bald einstellen, wachsen die Blätter von Pflanzen in Säurelsg. doch immer weiter.

(Ber. d. Ōhara Inst. f. landwirtschaftl. Forsch. 1. 53—110. 1916. Nōgaku-Tokugōshi, Japan.)
VOLHARD.

Liotta Domenico, *Die Einwirkung von Chlor und gasförmigem Brom auf Medizinalpflanzen*. Vfn. hat einestheils glucosidhaltige Pflanzen (Oleander, Digitalis und Kirschchlorbeer), anderenteils alkaloidhaltige Pflanzen (Jaborandi, Arnica, Tabak, Belladonna, Lobelia, Aconit) mit Chlor und gasförmigem Brom behandelt und wss. Auszüge von diesen halogenbehandelten mit solchen unbehandelten Pflanzen in bezug auf ihre toxischen Eigenschaften geprüft. Bei den glucosidhaltigen Pflanzen hob die Halogenbehandlung die toxischen Eigenschaften wohl infolge Spaltung des Glucosids vollständig auf, bei den alkaloidhaltigen Pflanzen fiel zunächst die Klarheit und leichte Filtrierbarkeit der Auszüge nach der Halogenbehandlung auf, sodann stieg die Toxizität beträchtlich infolge der leichteren Löslichkeit der behandelten Alkaloide. Aus den Unterss. läßt sich allgemein der Schluß für die forense Chemie ziehen, daß Verschwinden der Giftwrkg. durch Halogenbehandlung auf ein Glucosid, Ansteigen derselben auf ein Alkaloid schließen läßt. Durch Halogenbehandlung vereinfacht sich die Extraktion von Alkaloiden beträchtlich. (Arch. Farmacologia sperim. 28. 152—60. 15/11. 161—69. 1/12. 1919. Rom, Inst. für physiolog. Chemie der Univ.)
GRIMME.

Jagadis Chander Bose, *Einheit der physiologischen Reaktion bei Pflanze und Tier*. Mittels eines besonderen App., des „magnetischen Crescographen“, der den Betrag des Wachstums zehnmillionenfach vergrößert, ließ sich zeigen, daß Pflanzen auf Reize in ganz gleicher Weise ansprechen, wie tierische Organe. Gewisse Gifte, die in n. Mengen die Pflanze töten, wirken in genügend kleinen Gaben besonders stark anregend auf das Wachstum und beschleunigen die Blüte. (C. r. soc. de biologie 83. 1035—36. 10/7.*)
SPIEGEL.

Fritz Schanz, *Versuche über die Wirkung ultravioletter Strahlen des Tageslichtes auf die Vegetation*. Eine große Zahl von Pflanzen wurde teils unbedeckt, teils unter verschiedenen Gläsern aufgezogen, welche Licht bestimmter Wellenlängen durchließen, bezw. absorbierten. Das Ultraviolett des Tageslichts übt einen viel mächtigeren Einfluß auf die Pflanzen aus, als bisher angenommen wird. Darauf beruhen die Unterschiede im Wachstum der Pflanzen im Hochgebirge und in der Tiefebene, sowie die Erscheinungen des Heliotropismus. Im allgemeinen wurden die Querschnitte der Blätter um so dünner, je mehr kurzwelliges Licht den Pflanzen entzogen wurde. Die Größe der meisten Pflanzen nahm nach dem Blau hin ab. Einige, wie Kartoffeln und rote Rüben, waren im gelben Licht am schwächsten, im grünen etwas kräftiger, im blauen noch größer und kräftiger. Die Farbe der Blüten war um so blasser, je mehr den Pflanzen das kurzwellige Licht entzogen wurde. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 229—48. 16/6. [7/1.]
Dresden.)
ARON.

Max Zeug, *Aquilibrierte Salzlösungen als indifferente Suspensionsflüssigkeiten für Bakterien*. Die sogenannte physiologische NaCl-Lsg. ist für viele Bakterien schädlich. Ein Gemisch aus 90 Teilen physiologischer NaCl-Lsg. und 10 Teilen gewöhnlicher Bouillon ist unschädlich für Bakterien, hat aber den Nachteil, daß sie manche Bakterienarten bei längerer Beobachtungsdauer zur Vermehrung bringt, was für viele Verss. unerwünscht ist. Eine äquilibrierte Lsg., in der Staphylokokken und Proteusbacillen mehrere Tage lebensfähig bleiben, läßt sich herstellen aus NaCl 0,5%; KCl 0,5%; MgCl₂ 0,5%; CaCl₂ 0,1%. Die Lsg. ist auch für *Vibr. Metschnikovii* ausbalanziert, wenn CaCl₂ durch Calciumlactat ersetzt wird. Für die Herst. sämtlicher Lsgg. ist doppelt destilliertes W. erforderlich, das aus Glas in Glas destilliert wurde. (Arch. f. Hyg. 89. 176—90. München, Hygien. Inst. der Univ.)
BORINSKI.

Kan-Ichiro Morishima, *Phenolrot-Chinablau als Indicator für Fermentierungs-*

versuche bei Bakterienkulturen. Die mit entfärbtem Chinablau hergestellten Platten besitzen den Vorzug, daß die Farbenunterschiede deutlicher hervortreten, u. daß sie sich am Licht nicht verändern wie die ENDO-Platten. Technik: 1. Zu 100 ccm Peptonlsg. oder zuckerfreier Bouillon gibt man 5 ccm einer 0,02%ig. Lsg. von Phenolrot, hierzu fügt man 2. auf 100 ccm Fl. 1,2 ccm einer 1%ig., entfärbten Chinablau-lsg. (zum Entfärben von 100 ccm einer 1%ig. Lsg. braucht man ungefähr 3,5 ccm Normalnatronlauge). Dann wird die Mischung im Autoklaven sterilisiert, und 3. die besonders sterilisierte Zuckerlsg. zugefügt. (Journ. of infect. dis. 26. 43—44. Washington, U.S. army med. school.) EMMERICH.**

Rupert Reiter, *Über die Gewinnung resistenter Milzbrandsporen.* Eine Empfehlung des von HEIDER (vgl. Arch. f. Hyg. 15. 341) angegebenen Weizenextrakt-agars zur Gewinnung von Milzbrandsporen maximaler Dampfesistenz. (Arch. f. Hyg. 89. 191—201. München, Hygien. Inst. der Univ.) BORINSKI.

E. Teichmann und W. Nagel, *Versuche über die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Bakterien.* Eine konstante 2,25—2,5%ige HCN-Konz. tötet bei einer Temp. von 24—28° und einem W.-Gehalt von 15—20% in zerstreutem Licht Staphylococcus aureus und Bacterium coli, wenn sie sich auf trockener Unterlage befinden, innerhalb 24 Stdn. sicher ab. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 401—16. 10/6. Frankfurt a. M., Abteil. für Schädlingsbekämpfung des Hygien. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Friedr. H. Lorenz, *Eine Dysenterie-Y-Milchepidemie.* Im Waisenhaus in Hamburg beobachtete Massenerkrankungen von 150 Kindern wurden als eine durch den Genuß von Milch verursachte Dysenterieepidemie erkannt. Die Milch, aus der sich Dysenterie-Y-Bacillen züchten ließen, ist mit höchster Wahrscheinlichkeit von einer ruhrkranken Küchenaushilfe infiziert worden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 423—35. 10/6. Hamburg, Staatl. Hygien. Inst.) BORINSKI.

Viktor Gegenbauer, *Das saprophytische Wachstum von Milzbrandkeimen auf tierischen Haaren.* Es ist wahrscheinlich, daß eine Vermehrung von Milzbrandkeimen in dem Haarkleid von Tieren stattfindet, auf deren Körperoberfläche diese Erreger übertragen wurden. Empfängliche Tiere können auf ihren Haaren Milzbrandkeime beherbergen, ohne hierdurch mit Milzbrand infiziert zu werden. Eine generelle Desinfektion aller importierten Felle und Häute erscheint aus praktischen Gründen nicht erforderlich. (Arch. f. Hyg. 89. 202—22. Wien, Hygien. Inst. der Univ.) BORINSKI.

J. Howard Brown, *Die kulturelle Differenzierung des β -Streptococcus hämolyticus humanen und bovinen Ursprungs.* Hämolytische Streptokokken bovinen Ursprungs sind in guten *Molkereiprodukten* häufig und für den Konsumenten meist bedeutungslos; es können in minderer Ware aber auch pathogene Hämolytisinbildner menschlicher Provenienz auftreten. Vf. untersuchte eine Reihe von Stämmen auf ihr Verhalten auf der Blutagarplatte, auf ihr Vergärungsvermögen für Saccharose, Lactose, Raffinose, Salicin, Inulin und Mannit, auf die terminale H-Ionenkonz., auf ihr Koagulierungsvermögen für Milch, auf ihre reduzierende Kraft für in Milch gel. Methylenblau (Probe von SHERMAN und ALBUS), endlich auf die hämolytische Wrkg. A. Kulturen und fand, daß keines dieser Verf. absolut entscheidende Ergebnisse liefert, daß aber manche, wie z. B. das letztgenannte, verlässliche Anhaltspunkte gaben, u. daß alle im Zusammenhalt die Differenzierung zwischen humanen und bovinen Streptokokken fast immer (bis auf einen zweifelhaften Stamm) gestatteten. (Journ. of exp. med. 31. 35—47. Princeton [N.J.], ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) DOERR.**

Ludwig Bitter, *Massenerkrankungen an Gastroenteritis nach dem Genuß von geräucherten Makrelen bedingt durch das Bacterium enteritidis Breslau.* Bericht über eine im Juli 1919 in Kiel beobachtete Epidemie. Die Makrelen, in denen das

Bacterium enteritidis Breslau nachgewiesen wurde, stammten aus Dänemark, hatten in einem Gefrierhaus gelagert und waren in üblicher Weise auf Eis gepackt und leicht gesalzen versandt worden. Die verschiedenen Möglichkeiten, wie die Infektion der Makrelen zustande gekommen sein konnte, werden erörtert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 387—400. 10/6. Kiel, Hygien. Inst. der Univ.) Bo.

4. Tierphysiologie.

Heinrich Walter, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Verdauung.* IX. *Das Verhalten der Hefezellen gegen Proteasen.* (VIII. vgl. Biedermann, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 174. 392; C. 1919. III. 395.) Die Hefe verhält sich gegenüber den Verdauungsfermenten vollkommen anders als die meisten übrigen Pflanzenzellen und auch die Pilze. Sowohl Pepsin, als insbesondere Trypsin greifen rohe und nur gekochte Hefe in hohem Grade an; vorherige Extraktion mit A., Ä. und Chlf. bleibt ohne Einfluß. — Das Hefefett ist zum Teil im Plasma diffus gel., zum Teil in die Fettkörper eingelagert. Bei der Extraktion wird nur ersteres entfernt, die Fettkörper sind vor der Verdauung nicht oder nur schwer extrahierbar. Durch Verdauung mit Trypsin hat man ein Mittel in der Hand, um das Hefefett vollkommen extraktionsfähig zu machen. Ein Teil des Plasmas bleibt unter allen Umständen unverdaulich, dieser Rest ist aber wohl kein echtes Eiweiß, da er sich zu den meisten Farbstoffen vollkommen indifferent verhält. — Ähnlich wie frische Hefe verhält sich auch Nährhefe; Trypsin verdaute gegen 64%, Pepsin gegen 18% des vorhandenen Eiweiß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 271—84. 16/6. [19/2.] Jena, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

G. L. Rohdenburg, A. Bernhard und Otto Krehbiel, *Untersuchung über die Zuckertoleranz bei 228 Fällen am Menschen.* Vf. gaben Patienten morgens nüchtern 100 g Zucker, bestimmten den Blutzucker vorher, sowie 45 Min. u. 120 Min. nach dem Genuß (nach der Modifikation von MEYERS-BAILEY), ferner den im Urin ausgeschiedenen Zucker. Im Verhalten des Blutzuckers ergaben sich 3 Typen: 1. Der Blutzuckergehalt ist nach 45 Min. höher als anfänglich und nach 120 Min. ebenso hoch oder höher wie nach 45 Min. — 2. Der Blutzuckergehalt ist nach 120 Min. mehr oder weniger vollständig auf den anfänglichen Blutzuckergehalt herabgesunken. — 3. Der anfängliche Blutzuckergehalt ist höher oder gleich dem nach 45 Min., und der Zuckergehalt nach 120 Min. entspricht wieder dem anfänglichen und ist nur manchmal höher als dieser. Zwischen diesen Typen u. der Zuckerausscheidung im Harn bestehen keine Beziehungen, ebensowenig auch zu den einzelnen Krankheitsgruppen, nur bei gutartigen und bösartigen Tumoren kommt in einem höheren Prozentsatz der erste Typus vor. Einige Krankheiten sind von Hyperglykämie begleitet, die Konz. des Zuckers im Blut ist jedoch sicherlich nicht der einzige für Glykosurie maßgebende Faktor. (Americ. Journ. of the med. sciences 159. 577—86. New York, LENOX hill Hosp.) GROLL.**

F. Maignon, *Zu den Mitteilungen von Herrn H. Chabanier über Glykämie und Acetonurie beim Diabetes. Einfluß des Grades der Protoplasmaalkalinität und der Harnacidität auf den Stoffwechsel.* Vf. glaubt den von CHABANIER (C. r. soc. de biologie 82. 1108. 1121; C. 1920. I. 179. 234) angeführten Tatsachen eine andere Deutung auf Grund seiner Theorie geben zu sollen. Aus zahlreichen Beobachtungen hat sich ihm ergeben, daß die bei Diabetikern nach Verminderung der Kohlenhydrate in der Nahrung und Ersatz durch Fette festgestellte Steigerung der Acetonurie nur mit der Steigerung der Harnacidität als Zeichen der Verminderung der Alkalinität in Blut und Protoplasma zusammenhängt. Die Hyperglykämie erscheint dem Vf. als Ursache der mangelnden Verbrennung von Kohlenhydraten. (C. r. soc. de biologie 83. 862—64. 5/6. [17/5.*]) SPIEGEL.

R. Cecil Owen, *Kolloide und ihre Verwendung in der Heilkunde.* Mitteilungen

über die therapeutische Verwendung von Kolloiden. (Pharmaceutical Journ. 104. 497—99. 22/5.)

MANZ.

F. C. C. Robb, *Die ätzende Wirkung der Flußsäure*. Mitteilung über Verätzungen durch HF. (Pharmaceutical Journ. 104. 560. 12/6.)

MANZ.

P. Krische, *Neuere Untersuchungen über die physiologische Bedeutung des Kaliums*. Kali ist ein unentbehrlicher Bestandteil im Pflanzen- und Tierkörper und läßt sich nicht durch Natron ersetzen. Es spielt eine große Rolle bei der Ernährung von Jungvieh, beim Stoffwechsel der tätigen Muskeln. STOKLASA (Beiträge zur Kenntnis der Ernährung der Zuckerrübe, Physiologische Bedeutung des Kaliumions im Organismus der Zuckerrübe) stellte mit Hilfe von ultravioletten Strahlen aus CO_2 , H_2O u. KOH Zucker künstlich her. Das Kali ist demnach bei der B. von Kohlenhydraten und bei dem Säfteaufstieg ganz erheblich beteiligt. STOKLASA will dem Kali auch eine wichtige Rolle in der Chlorophyllbildung einräumen, die aber nach WILLSTÄTTER dem Mg zukommt. URBEANU berichtet über die Bedeutung des Kalis im tierischen Organismus; er führt einige Krankheiten (Pellagra, Beriberi) auf Kalimangel der Nahrung zurück und fordert ein physiologisches Kaliminimum von 4 g K_2O auf 2500 Calorien der Nahrung; das Verhältnis von Kali zu Eiweiß soll 6 : 100 betragen. Ganz neue Perspektiven eröffnen schließlich die Unterss. von ZWAARDEMAKER, Utrecht, der an ausgeschnittenen Froschherzen nachweist, daß Kalisalze ähnliche Wrkgg. auf das Fortbestehen der Herztätigkeit ausüben, wie radioaktive Bestrahlungen. (Kali 13. 363—68. 15/11. 1919; Ernährung d. Pflanze 15. 76—78. 1. u. 15. Okt. 97—99. 1. u. 15. Dez. 1919. Berlin-Lichterfelde.)

VOLHARD.

W. Storm van Leeuwen und C. van den Broeke, *Die experimentelle Beeinflussung der Empfindlichkeit verschiedener Tiere und überlebender Organe gegen Gifte*. 1. Mitteilung. (Vgl. Arch. Neerland. de Physiologie 11. 650.) Im Blutserum verschiedener Tiere kommen Stoffe, wie *Cholesterin* und *Cerebron* vor, die die Wrkg. von *Alkaloiden*, hier *Pilocarpin*, auf den überlebenden Darm verstärken. Die Wrkg. von *Lecithin* war zweifelhaft, die von *Pepton* sehr stark. Das Dialysat von Pepton wirkte stark negativ. Pepton „Witte“ und Kaninchenserum zeigten im Gegensatz zu den genannten Stoffen chemoreceptorische Eigenschaften gegen *Pilocarpin*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 689—703. 31/1.* [Jan.] Utrecht, Pharmak. Inst. d. Reichs-Univ.)

HARTOGH.

W. Storm van Leeuwen und M. van der Made, *Die experimentelle Beeinflussung der Empfindlichkeit verschiedener Tiere und überlebender Organe gegen Gifte*. 2. Mitt. Die Wrkg. von *Adrenalin* auf den Blutdruck ist nicht einzig abhängig von der Dosis, Schnelligkeit der Injektion und Empfindlichkeit der reagierenden Organe, sondern auch von der individuell wechselnden Menge der im Blute vorkommenden fördernden Stoffe. Mangelnde Empfindlichkeit wird durch Einspritzung von Menschen- oder Katzenserum, von Pepton „Witte“ oder dessen Dialysat gesteigert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 704 bis 720. 31/1.* [Jan.] Utrecht, Pharmak. Inst. d. Reichs-Univ.)

HARTOGH.

Amelio Fortunato, *Über die Wirkung von Milzextrakten*. Extrakt aus n. Hammelmilz hatte, bei Hunden injiziert, bzgl. Cytolyse der Erythrocyten nur geringen Effekt, aber Auftreten reichlicher phagocytärer Elemente in der Milz zur Folge. Extrakte der Milz von Hunden, bei denen durch Toluylendiamin hämolytischer Ikterus hervorgerufen war, ließen dagegen reichlich Trümmer von Erythrocyten in der Milzpulpa bei Fehlen von Phagocyten hervortreten. Nach Vf. findet beim hämolytischen Ikterus primär deletäre Wrkg. auf die Erythrocyten und Anhäufung der Toxine in der Milz, die in die Extrakte übergehen, statt. (Gazz. internaz. di med., chirurg., ig. etc. 26. 13—18. Napoli, II. Ist. di patol. med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 49. Ref. JASTROWITZ.)

SPIEGEL.

E. O. Jensen, *Untersuchungen über die künstliche Hervorrufung der Metamorphose bei froschartigen Tieren und besonders beim Axolotl. Biologisches Maß der Wirksamkeit von Schilddrüsenpräparaten.* (Vgl. Oversigt Kgl. Danske Videnskabernes Sels. Forhandl. 1916. Nr. 3; C. 1920. I. 716.) Gestützt auf seine Verss. am Axolotl hat Vf. eine Methode ausgearbeitet, um die Wirksamkeit von Jodothyryn u. anderen Schilddrüsenpräparaten zu messen. Das Jodothyryn wird in verschiedener Konz. in sehr verd. NaOH gelöst, mit HCl neutralisiert und die Lsg. in die Bauchhöhle von Axolotln eingespritzt. Aus der Mindestmenge, die zur Auslösung der Metamorphose genügt, wird auf die Wirksamkeit des Schilddrüsenpräparates geschlossen. Es finden Tiere vom Körpergewicht 35 g (einjährig) oder 70 g (dreijährig) Verwendung; für letztere ist die Minimaldosis, die auf 100 g Körpergewicht berechnet wird, doppelt so groß als für erstere. Bei den Larven von Fröschen und Kröten erwiesen sich Jodocasein u. Jodoseroglobulin als wirksam, während im Gegenteil die Wirksamkeit von Jodoseroalbumin und Jodovoalbumin sehr schwach war. Beim Axolotl war Jodocasein allein wirksam. (C. r. soc. de biologie 83. 315—17. 13/3. Kopenhagen, Serotherapeut. Inst. d. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule.) GÜNTHER.

John W. Churchman, *Die auswählend baktericide Wirkung des Gentianavioletts bei der Behandlung von Infektionen.* Bakteriostasis nennt Vf. die Wrkg. einer Farbe auf bestimmte Bakterien, die in einer Wachstumshemmung oder Vernichtung besteht. Diese Wachstumshemmung ist therapeutisch ebenso bedeutungsvoll wie die Abtötung selbst. Die Best. des desinfektorischen Vermögens (Carbolsäurekoeffizient) ist daher nicht ausreichend. Gentianaviolett besitzt beispielsweise noch in hohen Verdünnungen ein solches bakteriostatisches, wachstumshemmendes Vermögen, das sich besonders in Reagensglasverss. nachweisen läßt. In infizierten Wunden liegen die Verhältnisse nicht so klar überschaubar, besonders die gramnegativen Mikroorganismen werden relativ wenig durch die Farbe beeinflusst. Grampositive Bakterien dagegen werden sowohl in Wunden, wie im Reagensglasverss. in ihrem Wachstum völlig unterdrückt. Zur therapeutischen Anwendung der Farben ist Voraussetzung, daß farbenbindende Substanzen wie Eiter u. ä. vorher möglichst entfernt werden, damit die Farben auch wirklich auf die Mikroorganismen einwirken können und nicht anderweitig absorbiert werden. Bei Wunddiphtherien an Amputationsstümpfen, wo sich trotz Antitoxin, DAKINScher Lsg., Jodtinktur usw. die Diphtheriebacillen sich sehr lange halten, und bei Stümpfen, die infolge von Wundinfektionen mit gewöhnlichen Infektionserregern nicht heilten, wurden mit Gentianaviolett sehr günstige Ergebnisse erreicht, beachtenswerte Erfolge ferner bei Gingivitis ulcerosa und Angina Vincenti. (Journ. of the American med. assoc. 74. 145—51; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 58. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Der physikalisch-chemische Mechanismus der Muskelkontraktion.* Es werden die neueren Theorien über den Chemismus der Muskelkontraktion mitgeteilt. (Naturwissenschaften 8. 359—63. 7/5. Zürich.) BO.

G. Mansfeld, *Beiträge zur Physiologie der Schilddrüse.* IX. Mitt. (VIII. Mitt. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 161. 502; C. 1915. II. 417.) Besprechung der Einwände HÁRIS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 176. 123; C. 1919. III. 933) gegen die Unterss. des Vfs. Der Schluß, daß an schilddrüsenlosen Tieren Chlf. zu keinem Eiweißzerfall führt, bleibt unverändert bestehen, ebenso, daß an schilddrüsenlosen Tieren im Fieber kein vermehrter Eiweißzerfall wie bei n. Tieren eintritt. Auch die Einwände HÁRIS' gegen die Feststellung des Vfs., daß As, aber nicht Fe, an schilddrüsenlosen Tieren auf die Blutbildung völlig wirkungslos ist, werden zurückgewiesen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 249—70. 16/6. 1920. [12/12. 1919.] Budapest.) ARON.

Helene Friedmann, *Über Spontankontraktionen überlebender Arterien*. I. Mitt. Überlebende Arterien (Pferdecarotis) zeigen nach Dehnung und Durchströmung mit O₂ unter Zusatz einer 0,1%ig. Adrenalinlg. erst tonische Verkürzung, dann rhythmische Kontraktionen. Diese sind keine Erstickungserscheinungen, sondern im Gegenteil auf die Anwesenheit von O₂ direkt angewiesen. Die rhythmischen Kontraktionen werden durch Traubenzucker in der Durchströmungsf. inhibiert. Ähnlich wie Traubenzucker wirken wahrscheinlich α -Fructose und α -Mannose, während Galaktose, Arabinose, Xylose, Saccharose und Maltose völlig wirkungslos zu sein scheinen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 206—12. 16/6. [5/2.] Budapest, Physiol. chem. Univ.-Inst.) ARON.

S. Weiß, *Über Spontankontraktionen überlebender Arterien*. II. Mitt. (I. Mitt. vgl. FRIEDMANN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 206; vorst. Ref.) Adrenalin erzeugt eine einmalige, etwa 9 Minuten andauernde Kontraktion; durch Zusatz von Traubenzucker wird eine bestehende tonische Kontraktion des Streifens gesteigert, rhythmische Kontraktionen werden unterdrückt. Durchströmung mit CO₂ führt zu einer dauernden Erschlaffung; Cocain und Atropin führen eine rasch einsetzende, langsam abflauende Kontraktion herbei. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 213—18. 16/6. [5/2.] Budapest, Physiol.-chem. Univ.-Inst.) ARON.

Hans Stübel, *Die Fibringerinnung als Krystallisationsvorgang*. Mrk. und ultramkr. vergleichende Betrachtungen der Blutgerinnung bei Wirbellosen und Wirbeltieren zeigen mannigfache Übergänge zwischen Nadel-, Faden- u. Körnchenbildung u. deuten darauf hin, daß die verschiedenen Gerinnungsformen auf einen und denselben physikalisch-chemischen Vorgang zurückzuführen sind, der als Krystallisation zu betrachten ist. Die Krystallnatur der Fibrinnadeln wird durch ihre Form, durch die Fähigkeit zu wachsen und durch die Doppelbrechung der aus ihnen gebildeten Fibrinfäden erwiesen. Die Quellbarkeit der Fibrinfäden ebenso wie anderer Eiweiß-„Krystalloide“ ist kein Beweis gegen die Annahme, daß diese Körper echte Krystalle sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 285—309. 16/6. [29/2.] Jena, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

G. Fritsch, *Das Blut der Haustiere mit neueren Methoden untersucht*. II. Untersuchungen des Kaninchen-, Hühner- und Taubenblutes. (I. vgl. KUHLE, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 176. 263; C. 1920. I. 47.) Die Ergebnisse dieser Unterss. zum Vergleich mit den früheren gibt folgende Tabelle wieder:

Tierart	Erythrocyten in 1 cmm Blut in Millionen	Hämoglobin in 100 cmm Blut in %	Hämoglobingeh. eines Erythrocyten in 10 ⁻¹² g	Leukocyten in 1 cmm Blut in Tausenden	Leukocytenarten in %				Thrombocyten	Brechungs-exponent des Plasmas	Berechnete Eiweißprocente des Plasmas
					Lymphocyten	Mono-nucleäre u. Übergangsformen	Neutrophile, bezw. Pseudo-eosinophile	Eosinophile			
Kaninchen	5,86	11,9	20	8,91	63	1	31	2	sehr viel	1,3473	6,6
Hähne	3,24	12,3	38	—	40	2	49	5	3	1,3463	6,0
Hennen	2,37	9,6	35	—	64	5	23	5	2	1,3466	6,2
Tauben	3,18	13,7	43	—	58	3	35,5	1,5	2	1,3434	4,3

Gegenüber den Säugetieren haben also die untersuchten Vögel einen sehr großen Hämoglobingehalt eines Erythrocyten, aber eine wesentlich kleinere Plasmakonz. u. Thrombocytenzahl. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 78—105. 16/6. [5/1.] Gießen, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

André Gratia, *Neutralisieren die Lipide das Antithrombin?* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 83. 311. 313; C. 1920. I. 863.) Vf. berichtet über weitere Beobachtungen, die gegen eine solche, durch die Theorie von HOWELL geforderte

Neutralisierung sprechen. (C. r. soc. de biologie 83. 1007—8. 3/7. [26/6.*] Brüssel, Lab. de 'physiol. de l'Univ. libre.) SPIEGEL.

André Gratia, *Art der Verbindung von Thrombin und Antithrombin*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 1007; vorst. Ref.) Die Erscheinungen spielen sich ganz ähnlich, wie bei der Neutralisation von Toxinen und Antitoxinen, ab, entsprechend der hierfür aufgestellten physikalischen Theorie von BORDET, und lassen den Gerinnungsvorgang als eine Erscheinung von Kolloidcharakter hervortreten. (C. r. soc. de biologie 83. 1009—10. 3/7. [26/6.*] Brüssel, Inst. de 'physiol. de l'Univ. libre.) SPIEGEL.

Loeper, Thinj und Tonnet, *Stickstoffgleichgewicht im Blut der Krebskranken*. Vf. bestimmen im Blut von Krebskranken Gesamt-N und Harnstoff-N u. berechnen daraus den „coefficient azotémique“, d. h. das Verhältnis von Harnstoff-N : Gesamt-N. Der azotämische Koeffizient beträgt beim Gesunden etwa 0,60. „Azote résiduel“ soll beim Gesunden 0,15 nicht überschreiten. Dieser Wert zeigt geringere Schwankungen als jener. Beide zeigen aber unter gleichen äußeren Bedingungen genügende Konstanz, dagegen große Schwankungen unter pathologischen Verhältnissen. Der Koeffizient steigt an, und der „Azote résiduel“ sinkt bei Nierenerkrankungen; umgekehrtes Verhalten zeigen Lebererkrankungen. Bei Carcinomatösen steigt, unabhängig vom Sitz des Tumors, der Wert für „Azote résiduel“, und sinkt der azotämische Koeffizient. Das ist von prognostischer Bedeutung, weil die Störung der N-Verteilung parallel geht der Malignität des Krebses; von diagnostischer, weil andere chronische mit Inanition und Kachexie einhergehende Krankheiten n. Verh. der N-Verteilung zeigen. Die Störung der N-Verteilung wird vermutlich durch ein vom Tumor erzeugtes erepsinähnliches Ferment verursacht, in einigen Fällen vielleicht auch durch eine direkte Beeinträchtigung der Leberfunktion durch den Tumor. Die Werte von 14 Krebsfällen werden mitgeteilt. Der azotämische Koeffizient ist immer kleiner als normal, 10 mal niedriger als 0,40, 4 mal niedriger als 0,20. Der „N résiduel“ schwankt zwischen 0,60 u. 1,00. (Doch findet sich in der mitgeteilten Tabelle ein Pyloruscarcinom mit n. Werten.) Methode: Fällung des Eiweiß mit Trichloressigsäure, Best. des Harnstoffs mit Hypobromit im App. von MOREIGNE; Best. des Gesamt-N mit dem von AUBIN. (Progr. méd. 47. 159 bis 160.) KÜTZ.**

W. Radsma, *Kolloidchemischer Einfluß der alkalischen Neutralsalze auf den Vorgang der Phagocytose*. Bei Einw. von Salzlgg. in isotonischen Konz. auf menschliches Blut und folgender Phagocytose im Brutschrank mit Best. des Verhältnisses zwischen phagocytierten und gesamten Leukocyten ergaben die Anionen die bekannte lyotrope Reihe von HOFMEISTER Cl , ClO_3 , Br , NO_3 , J , CNS . Allein auch die Kationen erwiesen sich verschieden stark wirksam. Na, K und Rb scheinen ungefähr den gleichen Einfluß auf die Phagocytose auszuüben, wenn auch Na in einigen Salzverb. vielleicht eine günstigere Wrkg. aufweist als das K, dagegen wirkt das Cs und besonders das Li stark schädigend. Die Salze üben ihren Einfluß nicht auf die Geschwindigkeit der Phagocytose, sondern auf das Vermögen der Leukocyten, zu phagocytieren, aus. Die Wrkg. der Salze ist in hohem Grade umkehrbar: so läßt sich die die Phagocytose vollständig lähmende Wrkg. des NaJ durch NaBr aufheben. Die beschriebene Wrkg. der Alkalisalze konnte Vf. auch an gewaschenen Blutkörperchen bestätigen. Sie ist eine lyotrope Rk. u. verdankt ihre Entstehung nicht etwa der B. von Eiweißsalz-(Ion-)Verb. Die Ionen wandern nicht in das Zellinnere ein, der Sitz ihrer Wrkg. bleibt die Zelloberfläche, deren kolloidchemische Struktur den Hauptfaktor im Vorgang der Phagocytose darstellt. Die Ionen sollen die Oberflächenspannung der Leukocyten beeinflussen; die die Phagocytose fördernden erhöhen, die hemmenden erniedrigen. Die phagocytierten Teilchen werden durch die Phagocyten desto stärker zurückgehalten, als

Folge der verringerten Oberfläche, je höher die Oberflächenspannung Phagocyten-Salzlsg. ist. (Arch. néerland. de physiol. de l'homme et des animaux 4. 197—215. Groningen, Physiol. Inst. d. Univ.) GYÖRGY.**

J. de Haan und K. J. Feringa, *Die genetischen Beziehungen zwischen Lymphocyten und granulierten Leukocyten*. Von den im Kaninchenblut vorkommenden weißen Blutkörpern sind etwa 75% Lymphocyten u. 25% granulierten Zellen. Bei Gleichgewichtsstörungen, etwa durch Injektion physiologischer NaCl-Lsgg. in die Bauchhöhle, ist die Zahl beider Körper gleichmäßig verringert. In der Umgebung der Injektionsstelle finden sich fast nur vielkernige Leukocyten. Man beobachtet, wie die Lymphocyten sich unter Teilung in Plasmazellen und mehrkernige Zellen umwandeln und an der B. von Abwehrgewebe teilnehmen, z. T. auch in Exsudate mit übergehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 861—72. 28/5. [28/2.*] Groningen, Physiol. Lab. d. Reichs-Univ.) HARTOGH.

Georg Linzenmeier, *Untersuchungen über die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen*. 1. Mitt. *Beobachtungen am menschlichen Blut*. Die im Blute Schwangerer auftretende beschleunigte Sedimentierung und verstärkte Hämagglutination wird bedingt durch einen im Blutplasma auftretenden positiv geladenen Körper, der eine relative Entladung der negativ geladenen Blutkörperchen herbeiführt. Durch Ausschüttlung des Plasmas mit Adsorptionsmitteln, welche hauptsächlich positive Teilchen adsorbieren (Tierkohle, Kaolin, Bolus), läßt sich der positiv geladene Körper entfernen u. dadurch die Suspensionsstabilität des Blutes erhöhen; Mittel, welche vorwiegend negative Teilchen festhalten [$Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ etc.], verändern dagegen die Senkungsgeschwindigkeit nicht. — Auch durch Erwärmen läßt sich das Plasma derartig verändern (inaktivieren), daß die Senkungsbeschleunigung gehemmt wird. Durch die Gerinnung wird diese aufgehoben. — Klebrige Stoffe, wie Gelatine, Gummi arabicum, Mucin, steigern, Narkotica hemmen die Senkung der roten Blutkörperchen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 169—83. 16/6. [5/2.] Kiel, Univ.-Frauenklinik; Physiol. Inst.) ARON.

J. Gunzburg, *Einfluß des Uraniums und des Kaliums auf die Viscosität der kolloidalen Flüssigkeiten*. Aus den ziemlich unregelmäßigen Werten für Uranyl-nitrat bei Muskelsaft schließt Vf., daß die Viscosität höher als diejenige des n. (salzfreien) Muskelsaftes ist bei Uranyl-nitratgehalten von weniger als 25 mg im Liter und von mehr als 75—100 mg im Liter. Zwischen 25 und 100 mg im Liter zeigt sich ein Punkt größter Fluidität, in dem die Viscosität unter derjenigen des zusatzfreien Muskelsaftes liegt. Bei ca. 50 mg im Liter findet sich also ein „kritischer Punkt“ der Viscosität. Beim *Blutserum* wird die innere Reibung durch Uranyl-nitrat meist über diejenige des n. Serums erhöht, das Viscositätsminimum aber prägt sich bei etwa 100 mg Uranyl-nitrat im Liter doch aus. *Kaliumchlorid* drückt die Viscosität des Muskelsaftes fast überall unter den n. Wert herunter. Die kleinen u. die sehr hohen Konz. verursachen die niedrigsten Reibungen, und der „kritische Punkt“, hier ein Maximum, liegt etwa zwischen 0,75—1,25 g KCl im Liter. Die Resultate für Serum u. Chlorkalium zeigen zwar kein ausgesprochenes Maximum, aber auch hier liegen für kleine Salzzusätze die Viscositätswerte unter dem Normalwert u. steigen im untersuchten Gebiet mit zunehmender Salzkonz. stetig an, jedesmal über den n. Wert hinaus. Gemische der beiden Salze können je nach der Zus. bei beiden untersuchten Fl. sowohl Erhöhung wie Erniedrigung der Viscosität hervorrufen. Im Gegensatz zu den zwei bisher untersuchten und schwach radioaktiven Salzen bewirkt das nicht radioaktive *Lithiumchlorid* keine nennenswerte Veränderung der Viscosität von Serum. Um die Ergebnisse auf die Erscheinungen des Tonus und der Muskelkontraktion anwenden zu können, müssen die Unterss. noch weiter ausgedehnt werden. (Arch. néerland. de physiol. de l'homme et des animaux 4. 233—42. Utrecht, Physiol. Lab. d. Univ.) NEUMANN.**

S. M. Neuschlosz, *Über die Bedeutung des Ionenantagonismus für die Hämolyse.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 17; C. 1920. III. 312.) Die Chloride des Na, K und Ca hemmen sich gegenseitig in ihrer die Hämolyse begünstigenden Wrkgg. Für jedes Salzpaar läßt sich ein optimales Verhältnis nachweisen, bei welchem der gegenseitige Antagonismus maximal ausfällt. Dieser maximale Antagonismus kommt jedesmal bei demselben Konzentrationsverhältnis der einzelnen Salze zustande, bei welchem sich dieselben auch in ihrer Wrkgg. auf die Dispersität eines Lecithinsols maximal antagonisieren. — Der *physiologische Ionenantagonismus* läßt sich auf Grund dieser Beobachtungen als die Folge der antagonistischen Beeinflussung des Lösungszustandes der Zellhautkolloide durch die einzelnen Ionen deuten. Durch die Veränderungen der Zellhautkolloide ändert sich die Widerstandsfähigkeit der Zelle gegen osmotische Einflüsse. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 40—44. 16/6. 1920. [23/12. 1919.] Budapest, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

Peter K. Olitsky und **I. J. Kligler**, *Toxine und Antitoxine der Shigaschen Dysenteriebacillen.* Die SHIGASchen Dysenteriebacillen bilden sowohl ein Exo- wie ein Endotoxin. Das Exotoxin wird durch 1-stdg. Erhitzen auf 75° zerstört, das Endotoxin nicht. Mit dem Exotoxin gewonnenes antitoxisches Immuneserum neutralisiert das Endotoxin nicht; letzteres wird nur durch Antikörper gebunden, welche man durch aktive Immunisierung von Pferden mit Bacillen herstellt. Kaninchen sind gegen beide Gifte empfindlich; aber das Endotoxin wirkt nur auf den Darm, während das Exotoxin ausgesprochen neurotrop ist. Für die Behandlung der Dysenterie beim Menschen sollte man ein Serum verwenden, welches beide Toxine neutralisiert, was sich durch geeignete Methoden erreichen läßt (Journ. of exp. med. 31. 19—33. Baltimore, ROCKFELLER Inst. f. med. res.) DOERR.**

J. A. Kolmer, **D. C. Wanner** und **M. E. Koehler**, *Die Wirkung normalen Rinderserums auf Milzbrandbacillen.* Die von verschiedenen Autoren angegebenen günstigen Ergebnisse bei Behandlung von Milzbrandinfektion mit n. Rinderserum finden in Verss. an weißen Mäusen und Kaninchen keine sichere Stütze. Auch n. Kaninchenserum, obwohl in vitro gegen Milzbrandkeime stärker baktericid als Rinderserum, wirkt bei der Maus nicht schützend. Die Ursachen der natürlichen Milzbrandimmunität (beim Kaninchen stark vorhanden) sind vielleicht im Vorhandensein derartiger baktericider Wrkgg. zu suchen. (Journ. of infect. diseases 26. 148—59. Philadelphia, Hospital f. contag. dis.; Dermatol. res. lab.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 63—64. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

L. Lannoy und **M. Lévy-Bruhl**, *Über die Antiproteasensera: Antiproteasen und Agglutinine.* (Vgl. LAUNOY, Ann. Inst. Pasteur 34. 249; C. 1920. III. 161.) Durch neue Verss. sowohl mit *Pyocyanus* als mit *Proteus M.* wird bestätigt, daß das antiproteasische Vermögen von Seren, die mittels der Bakterienfiltrate präpariert wurden, nicht mit B. von Agglutininen verknüpft ist. Andererseits ergab sich, daß das Auftreten von Präcipitinen im Serum nicht notwendig die Ggw. antiproteasischer Kraft bedingt. (C. r. soc. de biologie 83. 1020—21. 10/7.*) SPIEGEL.

Ch. O. Guillaumin, *Gegenwart von echtem Schleim in gewissen Harnen.* Die Ggw. von Schleimsubstanz wird auch in Harnen von saurer Rk., aus denen sie sich erst bei längerem Stehen ausscheidet, beobachtet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 21. 337—42. 1/5. Lab. de Biologie appliquée Carrion.) MANZ.

A. Rochaix, *Die Milch.* Fortsetzung früherer Veröffentlichungen (Bull. Sciences Pharmacol. 26. 413. 27. 42; C. 1920. I. 432. 844) bzgl. Frauen- und Kuhmilch. (Bull. Sciences Pharmacol. 27. 195—208. März-April. Lyon. Institut bactériologique.) MANZ.