

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III.

Nr. 13.
(Wiss. Tell.)

29. September.

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Beckmann, *Gedächtnisrede auf Emil Fischer*. Nekrolog. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1920. 698—703. 1/7.) PFLÜCKE.

Gustav Haas, *Emil Fischer zum Gedächtnis*. Gedenkworte zum Jahrestage des Sterbetages des großen Forschers. (Prometheus 31. 329—30. 17/7.) PFLÜCKE.

Th. Sabalitschka, *Neue Forschungen und Ergebnisse der wissenschaftlichen Chemie*. Übersicht über die neuesten Fortschritte der theoretischen Chemie. (Pharm. Ztg. 65. 553—55. 28/7. 573—75. 4/8. 593—95. 11/8.) MANZ.

Die Tätigkeit der *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1919*. Die in den einzelnen Abteilungen der Anstalt zur Prüfung rein wissenschaftlicher und praktischer Fragen geleisteten Arbeiten werden im Auszuge aus dem an das Kuratorium der Anstalt im März 1920 erstatteten Berichte besprochen. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 40. 87—101. Mai. 111—26. Juni.) RÜHLE.

Otto Liesche, *Eine Methode zur graphischen Darstellung chemischer Verbindungen und Reaktionen*. Das bereits besprochene graphische Verf. (Ztschr. f. physik. Ch. 94. 663; C. 1920. III. 293) wird mit besonderer Berücksichtigung biochemischer Verbb. und Rkk. beschrieben. (Biochem. Ztschr. 105. 282—304. 7/6. [30/3.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) J. MEYER.

J. J. Thomson, *Masse, Energie und Strahlung*. Vf. nimmt an, daß die M. eines Elektrons um das Elektron herum verteilt ist, und daß seine elektrostatische Energie in Wahrheit kinetische Energie dieser M. ist. Dabei sollen die einzelnen Masseteilchen sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Die Vorstellung wird auf eine Theorie der Refraktion angewandt, und es wird bemerkt, daß die quantenhaft verteilte Energie dieser Elementarmassen, deren Wert weit unter der M. des Elektrons liegt, die Gültigkeit des COULOMBSchen Gesetzes für sehr kleine Entfernungen unmöglich macht. (Philos. Magazine [6] 39. 679—89. Juni.) BYK.

Arthur H. Compton, *Radioaktivität und Gravitationsfeld*. Nach ihrer hohen D. sollten die radioaktiven Mineralien im Erdinnern stärker vertreten sein als auf der Erdoberfläche; das würde aber eine weit höhere Erdtemp. zur Folge haben als die beobachtete. Man kommt so zu der Vorstellung, daß die Aktivität von der Intensität des Schwerefeldes abhängt, und daß sie vielleicht für die gleichen Materialien im Erdinnern bei der dort herrschenden geringeren Schwere kleiner ist als auf der Oberfläche. An Stelle der Prüfung des Einflusses der Schwere auf die Aktivität läßt sich nach EINSTEINS allgemeiner Relativitätstheorie die eines Einflusses einer Drehung auf die Radioaktivität setzen. Es wurde die Strahlung einer rotierenden Röhre mit Ra-Emanation mit der der ruhenden Röhre verglichen. Dabei tritt jedenfalls kein Einfluß von hinreichender Größe auf, daß man an eine wirksame Abnahme der Radioaktivität im Erdinnern denken könnte. (Philos. Magazine [6] 39. 659—62. Juni. [3/2.] Cambridge, Univ. CAVENDISH-Lab.) BYK.

Aniela Muszkat, *Über den β -Rückstoß*. Die Rückstoßatome werden bei den Verss. vielfach absorbiert. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wird eine radioaktive Schicht durch Dest. im Vakuum hergestellt und der Rückstoß unmittelbar nach der Dest. beobachtet. Es ergibt sich experimentell dann eine untere Grenze

für die Wirksamkeit des Rückstoßes. (Philos. Magazine [6] 39. 690—94. Juni 1920. [Juni 1919.] Warschau, Radiolog. Lab. d. wissenschaftl. Gesellschaft.) BYK.

B. Whiddington, *Notiz zu den X-Spektren der Elemente*. Vf. hat bereits früher eine Beziehung zwischen Elektronengeschwindigkeit und Ordnungszahl der Elemente aufgestellt, von der er jetzt zeigt, daß sie unter gewissen Annahmen aus der Quantentheorie in die MOSELEYSche Beziehung zwischen Schwingungszahl der Röntgenstrahlen und Ordnungszahl übergeht. (Philos. Magazine [6] 39. 694—96. Juni. Leeds, Univ.) BYK.

J. A. Ewing, *Die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes und die Entropie-temperaturdiagramme gewisser Flüssigkeiten*. Die genannte Modifikation der spezifischen Wärme steht in Beziehung zur Entropie von gesättigtem Dampf u. der Fl. im Sättigungszustande. Trägt man die Entropie als Temp.-Funktion für Dampf und Fl. auf, so ergibt sich mit der Entropie als Abszissenachse eine Kurve, die beim kritischen Punkt, wo Dampf u. Fl. ineinander übergehen, ein Maximum besitzt. Die Kurven sind zum Teil rückläufig. Zu ihrer Best. ist die Kenntnis der Verdampfungswärme u. der spezifischen Wärme bei konstantem Druck erforderlich. Mit Hilfe dieser Daten führt Vf. die Zeichnung der Diagramme durch für A., Propylalkohol, Ä., Bzl., eine Reihe von Fettsäureestern, wie Äthylpropionat, Essigsäure. (Philos. Magazine [6] 39. 633—46. Juni.) BYK.

B. Anorganische Chemie.

H. D. Gibbs, *Die Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasser*. Chlor reagiert mit W. im Sinne der umkehrbaren Gleichung $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$, letzteres zerfällt auf die Dauer besonders unter dem Einfluß von Licht in HCl und O. Die Rk. gestattet wegen ihres unsicheren Verlaufes keine technische Anwendung. BOHART und ADAMS (Journ. Amerik. Chem. Soc. 42. 523; C. 1920. IV. 276) fanden bei ihren auf anderem Gebiete liegenden Unters., daß die B. von HCl aus $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in Ggw. von Holzkohle energischer verläuft, vor allem fällt die B. von HClO fort. Je nach der angewandten Temp. entsteht daneben CO, bezw. CO_2 . Aus seinen eingehenden Verss. folgert Vf., daß die Rk. zwischen Cl_2 , H_2O und C bei Temp. von 0—130° nur zur B. von HCl und CO_2 führt, auf die Schnelligkeit des Verlaufes der Rk. sind Temp., Konz. des Cl_2 -W.-Gemisches und vor allem die speziellen Eigenschaften der Kohle von entscheidendem Einfluß. Alles Nähere besagen die Kurventabellen des Originals. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 538—41. Juni 1920. [28/10. 1919.] Washington, D. C., Farbstofflab. d. Bureau of Chemistry.) GRIMME.

W. Lawrence Bragg, *Die Krystalstruktur von Zinkoxyd*. Vf. beobachtete Reflexionen an der Basisebene der Prismenfläche erster Ordnung, der Prismenfläche zweiter Ordnung und der Pyramidenfläche von Zinkoxyd. Die X-Strahlen waren solche einer Pd-Antikathode. Auf Grund der Reflexionen weist er dem Mineral die folgende Struktur zu. Die Zn-Atome sind auf zwei hexagonalen Flächengittern angeordnet, deren Zentra ungefähr so liegen wie die von gleichgroßen Kugeln bei hexagonaler Packung. Da die O-Atome leicht im Verhältnis zu den Zn-Atomen sind, gestattet das Röntgenbild nicht, ihre Stellung genau zu bestimmen. Doch ist es mit der Annahme nicht in Widerspruch, daß sich die O-Atome auf hexagonalen Flächengittern befinden, die mit denen der Zn-Atome identisch sind, u. die durch eine Translationsbewegung aus ihnen hergeleitet werden. Die Symmetrie der Krystalstruktur ist dihexagonal-polar. Vf. hat dann noch, wenn auch weniger genau, CdS und Wurtzit (ZnS) röntgenographisch untersucht, die die gleiche Symmetrie wie ZnO besitzen. Die in Andeutungen erhaltenen Strukturen werden mit derjenigen der kubischen Zinkblende (ZnS) verglichen. (Philos. Magazine [6] 39. 647—51. Juni. Manchester, Univ.) BYK.

J. H. L. Johnstone und **B. B. Boltwood**, *Die relative Aktivität von Radium und des Uraniums, mit dem es sich in radioaktivem Gleichgewicht befindet*. Es wird zunächst die Aktivität des Ur-Minerals, die vom Ur in Gemeinschaft mit seinen sämtlichen Abbauprodukten herrührt, mit der des reinen Ur, des Mutterelementes, verglichen. Als Mutterelement gilt dabei das Isotopengemisch Ur I und Ur II. Als Mineral eignet sich ein reiner, primärer Uranit. Ein kleiner Th-Gehalt ist wünschenswert. Die Aktivität des reinen Ur wurde am Urano-Uranioxyd bestimmt, das aus reinem Urannitrat bereitet war. Dieses gleiche Oxyd wurde auch als Standard bei der analytischen Best. des Ur im Mineral benutzt, um so eine unmittelbare Beziehung zwischen den analytischen und radioaktiven Messungen herzustellen. Die Schichtdicke der angewandten Präparate war so gering, daß auf die Absorption innerhalb der Schicht keine Rücksicht genommen zu werden brauchte. Im Mineral war wegen des Entweichens von Emanation nicht strenges Gleichgewicht mit sämtlichen Abbauprodukten vorhanden, wofür korrigiert werden mußte. Das Verhältnis der Aktivität des Ur im Mineral zu der des reinen Ur ergab sich aus den Messungen zu 4,73. Dann folgt die Best. des Verhältnisses der Aktivität von Ra zu der des Ur, mit dem es im Gleichgewicht ist. Es ergibt sich zu 0,488. Diese Befunde gestatten ein Urteil darüber, ob die Abbaureihe Ur I, Ur II, Io, Ra eine einfache ist, oder ob sie sich verzweigt. Eine einfache Reihe erweist sich allerdings als unmöglich, aber auch eine Verzweigung läßt sich bisher nicht in einer Weise angeben, die mit den experimentellen Ergebnissen in befriedigender Übereinstimmung ist. Vf. vermuten, daß diese mangelnde Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment an einem Fehler in den experimentellen Best. der Reichweite der α -Strahlen des Ur liegt. Es ist deshalb noch verfrüht, die genetischen Zusammenhänge in den ersten Elementen der Ur-Ra-Reihe schematisch darstellen zu wollen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 50. 1—19. Juli.) BYK.

Frank C. Mathers, *Neue Methoden zur Herstellung von Trikaliumbleihydrogen-octafluorid*. Trikaliumbleihydrogen-octafluorid, $3\text{KF}\cdot\text{HF}\cdot\text{PbF}_4$, wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydrogenfluorid mit Bleiperoxyd, die Schmelze wird mit konz. HF behandelt und bei 225° getrocknet. Die Behandlung mit HF und das Trocknen wird wiederholt bis der Rückstand fast weiß ist. Ausbeute bis 86%. Das Tetrafluorid wird in 62% Ausbeute erhalten durch direktes Lösen von frisch hergestelltem Bleiperoxyd in fast wasserfreier HF. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1309—11. Juli. [20/2.] Bloomington, Indiana Univ.) STEINHORST.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Roger C. Wells, *Mitteilung über Brannerit*. (Chem. News 121. 22. 9/7. — C. 1920. III. 437.) JUNG.

J. B. Sutton, *Bemerkungen zu einigen Streitfragen über den Diamant*. Die Ansicht, daß hellbraune, rauchfarbene Diamanten immer bersten, ist falsch. Es besteht kein Unterschied gegenüber hellen Diamanten mit Einschlüssen. — Die in einigen Minen gefundenen scheinbaren Spaltstücke (Pseudocleavage) sind keine Fragmente, sondern verdanken ihre Entstehung einer anormalen Krystallisation. — Entgegen der Ansicht von MIERS (Ency. Brit. 1910) ist Vf. der Meinung, daß Diamanten öfters in Gruppen gefunden werden und Zeichen eines ursprünglichen Zusammenhanges besitzen. Die Theorie der Entstehung wird erörtert. — Krystallographische Eigenart der Bultfonteindiamanten. (Transactions of the Royal Soc. of South Africa 8. Teil 2; Chem. News 120. 303—7. 25/6.) JUNG.

W. Petraschek, *Das Alter der polnischen Erze*. Auf Grund eingehender Beschreibung der oberschlesisch-polnischen Blei-Zinkerze und der Erze im Kielcer Gebirge werden Schlüsse auf ihr Alter und ihre B. gezogen. Während die Erze der oberschlesischen Trias Lsgg. von niedriger Temp. ihren Ursprung verdanken,

nötigen die paragenetischen Beziehungen der Lagerstätte von Miedzianka zur Annahme warmer Quellen als Erzbringer. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1918. 262 bis 270. 1/11. 1918.) BISTER.

B. Sokol, *Über die chemischen Verhältnisse der Gesteine des Böhmerwaldes*. Aus der Analyse von JOSEF HANUŠ eines Glimmerschiefergneises aus dem Steinbruch Kolo bei Taus wurde, zunächst ausgehend von „Metallkernen“, die mineralische Zus. des Gesteins berechnet. Da diese Methode, die nicht der Wirklichkeit entsprechenden idealen Strukturformeln der Mineralien zugrunde legend, nicht sehr genau ist, so wurde noch der Weg eingeschlagen, der von den Gewichtsprozenten bestimmter Mineralien ausgeht, wodurch bessere Übereinstimmung mit dem Dünnschliffbilde erzielt wurde. Nach den Methoden von BECKE, GRUBENMANN, OSANN und LINCK wurde festgestellt, daß das Gestein ein *Paragneis* ist, nämlich aus einem sandigen Sediment am Anfang der tonigen Reihe hervorgegangen ist. — Mit dieser neuen Analyse wurden alte GÜMBELsche Analysen von Böhmerwaldgneisen und -graniten verglichen und die Einordnung der Gesteine in die Orthoder Parareihe vorgenommen. (Verh. geol. Reichsanst. Wien 1918. 226—39. 1/10. 1918.) BISTER.

Erwin Kittl, *Die Gesteine der Bösensteinmasse. (Rottenmanner Tauern.)* Genaue petrographische Unters. des Bösensteingranits mit Angabe von chemischen Analysen und kurze Beschreibung der krystallinen Schiefer der Bösensteingruppe und ihrer näheren Umgebung. — Ein neues Ganggestein, das vorläufig *Hornblendeporphyr*it genannt wird, von der Gfrenseescharte und ein neuer *Hornblendeperidotit* vom Talhof bei Rottenmann im Paltental werden beschrieben. Ersteres besteht aus großen mit Biotit verwachsenen, grünen Hornblendekrystallen in einer hellen, holokrystallinen Grundmasse aus Quarz, kleineren Hornblenden u. Plagioklas mit verschiedenen Einschlüssen und Accessorien. Der Hornblendeperidotit ist ein schwarzes, stark zers., fast nur aus großen Hornblendekrystallen bestehendes Gestein, in dem keine anderen primären Mineralien bestimmt werden konnten. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 69. 255—300.) BISTER.

C. H. Kidwell, *Analyse einer Sole aus dem Ligonier Bohrloch in Pennsylvania*. Die dem nordwestlich Longbridge, Pa., Westmoreland County, zwischen Loyalhanna Creek u. der Lincolnstraße gelegenen Bohrloch aus einer Tiefe von 6184 Fuß entstammende Sole enthält mehr als dreimal soviel Salze, wie Meerwasser, und zwar fast ausschließlich in Form von Chloriden. Bromide fehlen vollständig. D.²⁰ 1,0777. Temp. beim Eintritt in das Bohrloch 67,3°. Rk. schwach sauer. Geruch „schal“. Vf. geht dann auf die Frage der B. tiefliegender Solen ein, insbesondere auf die von R. VAN A. MILLS u. ROGER C. WELLS (U. S. Geol. Survey Bl. 693) erörterten Möglichkeiten der Konz. von eingeschlossenem Meerwasser und der Umkehrung des Verhältnisses Ca : Mg in den tiefliegenden Solen und dem Seewasser, durch dessen Konzentrierung sie entstanden. (Journ. Washington Acad. of Science 10. 385—89. 19/7. [8/5.]) BISTER.

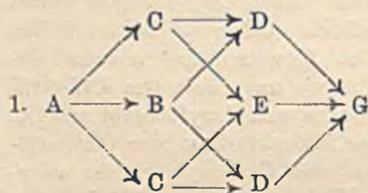
In Regen und Schnee gelöste Stoffe. Bericht über die Unters. von Schnee u. Regen in der industriefreien Stadt Mt. Vernon (vgl. TRIESCHMANN, Chem. News 119. 49; C. 1919. III. 777). (Chem. News 121. 13—14. 9/7. [18/6.] Mount Vernon, Iowa, CORNELL College.) JUNG.

D. Organische Chemie.

Treat B. Johnson, *Die Entwicklung der Pyrimidinchemie*. Bericht über die Entw. der Pyrimidinchemie seit der Entdeckung der ersten Pyrimidinverb., des Alloxans, im Jahre 1817 durch BRUGNATELLI bis auf unsere Tage. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 10. 306—12. April 1918. New Haven, Connecticut, SHEFFIELDS wissenschaftl. Schule d. YALE-Univ.) GRIMME.

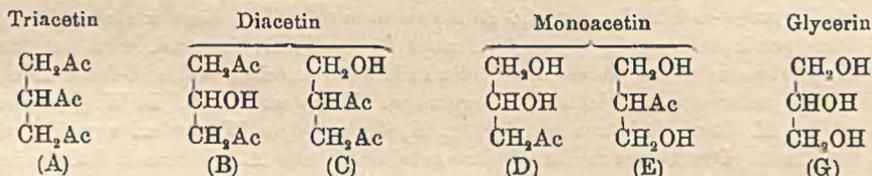
B. Neumann und H. Schneider, Die Überführung von Acetylen in Acetaldehyd und Essigsäure. Aus den Verss. der Vff. zur Überführung von Acetylen in Acetaldehyd und Essigsäure im Laboratorium ergaben sich folgende günstigste Bedingungen: Zur Herst. von Acetaldehyd arbeitet man bei 30° in einer 96%_{ig.} Essigsäure, welche 3 g Mercurisulfat in 100 cem enthält; es lassen sich fast 90% des Acetylen umwandeln. — Zur Darst. von Essigsäure benutzt man dieselbe Essigsäure mit Quecksilbersulfat, nachdem man Sauerstoffüberträger, am wirksamsten Vanadiumpentoxyd, zugesetzt hat, und leitet abwechselnd Acetylen und Sauerstoff ein. Es werden Ausbeuten bis 83% erzielt. (Ztschr. f. angew. Ch. 33. 189—92. 3/8. [20/5.] Breslau, Techn. Hochsch., Inst. f. chem. Technologie.) JUNG.

Eilichi Yamasaki, Die stufenweise Hydrolyse des Triacetins. Aus den Verss.



von DE HEMPTINE (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 561) und LOWENHERZ (Ztschr. f. physik. Ch. 15. 389) folgt, daß das Verhältnis der Hydrolyse unabhängig von der Natur der alkoholischen Radikale ist. Bei gleicher Säure haben demnach die Ester primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohole die gleiche Geschwindigkeitskonstante K der Hydrolyse. Demnach sind

die Verhältnisse am einfachsten ausgedrückt durch die Stufenrkk. $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_3 \rightarrow M_4$, die die Geschwindigkeitskonstanten $3K, 2K$, bzw. K besitzen. Der stufenweise Reaktionsverlauf ist:



Schematisch läßt sich der Reaktionsverlauf durch die Figur 1 darstellen. Die Einzelheiten sind aus den zahlreichen Tabellen und Kurven des Originals ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1455—68. Juli. [22/3.] Sendai [Japan], Tohoku Imperial Univ.) STEINHORST.

Ad. Grün, Die Oxydation von Paraffin. (Mitbearbeitet von E. Ulbrich u. Th. Wirth.) Nach KELBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 66; C. 1920. II. 349) läßt sich Paraffin ohne Katalysator durch O oxydieren. Dasselbe Resultat kann nach Unterss. der Vff. durch Luft erreicht werden. Es genügt sogar ein wenig O enthaltendes Abgas. Paraffin konnte bei 160° durch ein Gas, das nur 1% O enthielt, ohne Katalysator in 20 Stdn. zur Hälfte in hochmolekulare Fettsäuren umgewandelt werden. Mit Luft wird in 4—5 Stdn. eine noch viel größere Ausbeute erzielt. Die von verschiedenen Autoren für die Paraffinoxydation vorgeschlagenen Katalysatoren sind meist überflüssig, manchmal schädlich. Besonders schädlich wirken Metalloxyde, alkal. reagierende Salze, Kohle, Bleicherde u. a. m. Saure Zusätze, wie Stearinsäure, wirken je nach den KW-stoffen günstig oder wenigstens nicht stark hemmend. An einer Anzahl von Verss. wird die Richtigkeit dieser Beobachtungen festgestellt. Bei unvorsichtiger Wahl der Reaktionsbedingungen geht der Abbau bis zur Ameisensäure und CO_2 . Bei Oxydation mit reinem O ist die Rk. oft explosionsartig, was auf intermediäre B. von Mol.-Oxyden zurückzuführen ist. Bei Ggw. dieser Superoxyde beginnt in den Destillaten bei 90° eine Gasentw., die bei 120° am intensivsten ist. Im n. Reaktionsgang ist die Konz. der superoxydischen Verb. gering, da sie schnell wieder zerlegt werden. Anhäufungen führen zu Explosionen. Für die ersten Laboratoriumsverss. wurde Pentatriakontan gewählt. Zur besseren

Verfolgung der Oxydation wählt man keine energischen, sondern mildere Oxydationsbedingungen. Die Rohausbeute muß dann über 100% betragen. Die B. von flüchtigen Fettsäuren kann man auf ein Minimum beschränken. Das Prod. der Oxydation mit dem 1% O enthaltenden Gas enthielt nur 5% wasserlösliche flüchtige Fettsäuren und 50% hochmolekulare Säuren.

Bei der Oxydation von Paraffinen bilden sich *Wachse*, Ester hochmolekularer Säuren mit hochmolekularen Alkoholen, denen *freie Säuren*, *Alkohole* und etwas Unverseifbares beigemengt sind. Ein Paraffin vom F. 52° ergab ein Wachs von der SZ. 21,0, VZ. 75,6, Verhältniszahl 3,6, JZ. 4,7, also mit Bienenwachs übereinstimmende Zahlen. Die Zus. der Fettsäuren hängt ganz von den Reaktionsbedingungen ab. Je nach der Temp. usw. erhält man Gemische, in denen Säuren der Reihe $C_{10}-C_{22}$, oder Säuren $C_{10}-C_{14}$ vorwalten. Auch *Oxyfettsäuren* bilden sich, die zum Teil in Form von Estern oder Estoliden vorliegen. Ferner bilden sich größere Mengen *ungesättigter Fettsäuren*. Das Unverseifbare besteht vorwiegend aus höheren Alkoholen u. Carbonylverb. neben unverändertem KW-stoff. Zwecks Trennung kann man die Carbonylverb. mit Na und Amylalkohol zum A. reduzieren und dann acetylieren. So kann man eine indirekte Best. der Carbonylverb. durchführen. Die aus Pentatrikontan erhaltenen Carbonylverb. ist wahrscheinlich *Stearinaldehyd*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 987—96. 12/6. [12/3.] Chem. Lab. GEORG SCHICHT A.-G., Aussig a. E.)

SCHÖNFELD.

James Wilfred Cook und Oscar Lisle Brady, *Die Nitrierung von Aceto-m-toluidin*. Das Hauptprod. der Dinitrierung von *Aceto-m-toluidin* u. der Nitrierung von *6-Nitroaceto-m-toluidin* ist *4,6-Dinitroaceto-m-toluidin*. Eine kleinere Menge *2,6-Dinitroverb.* und wenig, wenn überhaupt etwas *2,4-Dinitroprod.* wird gebildet.

Experimentelles. *Aceto-m-toluidin* in kleinen Anteilen in die 10-fache Menge HNO_3 (1,5) unter starkem Schütteln eingetragen (Temp. unter 25°). In W. gegossen; die teigige M. durch Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad verseift, mit W. verdünnt. Das Gemisch der Dinitro-m-toluidine aus A. wiederholt fraktioniert kristallisiert. *4,6-Dinitro-m-toluidin*, F. 193—194°. Die niedriger schmelzenden Isomeren acetyliert und die Dinitroaceto-m-toluidine aus A. kristallisiert: *2,6-Dinitroaceto-m-toluidin* scheidet sich zuerst ab. Bei einem Vers. entstand als Hauptprod. nicht ganz reines *2,4,6-Trinitroaceto-m-toluidin*, F. 228—230°. — *6-Nitroaceto-m-toluidin*. In ein eisgekühltes Gemisch von 100 g HNO_3 (D. 1,5) und 25 cem Eg. trägt man 20 g *Aceto-m-toluidin* ein; nach 1 Stde. gießt man in $1\frac{1}{2}$ l W. Nd. aus A. kristallisiert, F. 101—102°. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim längeren Stehen noch Krystalle aus, F. 68—75°. Einmalige Krystallisation aus A. gibt reines *4-Nitroaceto-m-toluidin*. Nitrierung von *6-Nitroaceto-m-toluidin*. In überschüssige HNO_3 (D. 1,5) bei einer Temp. unter 25° eingetragen, nach einer Stunde in W. gegossen. Die teigige M. mit A. extrahiert, der Ä. mit W. gewaschen und der Rückstand mit 50%ig. H_2SO_4 verseift, die Amine durch Verdünnen mit W. gefällt. Trennung der Isomeren s. o. — *Acetyl derivative*. B. mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 . — *2,4-Dinitroaceto-m-toluidin*, $C_9H_7O_5N_2$. Farblose Nadeln, F. 211—212°. — *4,6-Dinitroaceto-m-toluidin*. Schwachgelbe Nadeln, F. 103°. — *2,4,6-Trinitroaceto-m-toluidin*, $C_9H_5O_7N_4$. Mkr., weiße, seidige Nadeln, F. 249° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 117. 750—53. Juni. [21/4.] London, Univ.-College. Org.-Chem. Lab.)

SONN.

Frederick Daniel Chattaway und Edouard Saerens, *Chlorameisensäure-n-butylester und seine Derivate*. $C_4H_9O_2Cl = Cl \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$. Man leitet Phosgen in gekühlten n-Butylalkohol, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht ist. Die Trennung von unverändertem n-Butylalkohol durch fraktionierte Dest. ist schwierig; dabei bildet sich auch Kohlensäuredi-n-butylester. Der Chlorameisensäurebutylester ist eine farblose, leicht bewegliche Fl. von einem scharfen, aber angenehmen Ge-

ruch; der Dampf greift die Augen an. $Kp_{784,5}$ 137,8°, D_4^{25} 1,074, $n_D^{25} = 1,417$. — *Kohlensäure-di-n-butylester*, $(C_4H_9)_2CO$. Durch Einleiten von Phosgen in h. Butylalkohol oder beim Erhitzen des Chloresters mit dem doppelten Äquivalentgewicht von Butylalkohol. Farblose, bewegliche Fl. von einigermaßen angenehmem Geruch. Kp_{745} 207°. — Um gemischte Ester darzustellen, gibt man die äquivalente Menge des betreffenden A. zu sd. Chlorest. — *N-Butylmethylcarbonat*, $C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot OCH_3 = C_6H_{12}O_3$. Farblose, bewegliche Fl. von süßem Geruch wie Amylacetat. Kp_{745} 150,5°. — *n-Butyläthylcarbonat*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Farblose, bewegliche, süß riechende Fl. Kp_{748} 168,5°. — *n-Butyl-n-propylcarbonat*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{755} 187,5°. — Für die Darst. von Urethanen aus dem Chlorameisensäurebutylester vermischt man die äth. Lsg. der Base mit dem Chlorest. bei Ggw. der berechneten Menge Pyridin. Die Urethane sind meist farblose, gut krystallisierende Verbb., ll. in A. oder anderen organischen Lösungsmitteln. — *n-Butylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH_2 = C_6H_{11}O_2N$. Chlorest. + konz. wss. NH_4OH . Lange, abgeflachte Prismen, F. 54°. — *n-Butylphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{11}H_{15}O_2N$, Lange, flache Prismen, F. 65,5°. — *n-Butyl-o-chlorphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl = C_{11}H_{14}O_2NCl$. Ölige Fl., Kp_{80} 235—240°. — *n-Butyl-p-chlorphenylurethan*. Flache, anscheinend rhombische Prismen, F. 72°. — *n-Butyl-2,4-dichlorphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2 = C_{11}H_{13}O_2NCl_2$. Sehr dünne Prismen, F. 48°. — *n-Butyl-2,4,6-trichlorphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3 = C_{11}H_{12}O_2NCl_3$. Dünne Prismen, F. 60°. — *n-Butyl-m-bromphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Durchsichtige, vierseitige, rhombische Platten, F. 37,5°. — *n-Butyl-p-bromphenylurethan*. Derbe, rhombische Prismen, F. 67°. — *n-Butyl-2,4-dibromphenolurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2 = C_{11}H_{13}O_2NBr_2$. Seidige, haarfeine Prismen, F. 61,5°. — *n-Butyl-2-chlor-4-bromphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3BrCl$. Haarfeine Prismen, F. 52°. — *n-Butyl-p-jodphenylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4J = C_{11}H_{14}O_2NJ$. Lange Prismen, F. 72°. — *n-Butyl-o-tolylurethan*, $C_4H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3 = C_{12}H_{17}O_2N$. Dünne Prismen, F. 45,5°. — *n-Butyl-p-tolylurethan*. Dicke Prismen, F. 63°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 708 bis 711. Juni. [19/5.] Oxford, The Queen's College.)

SONN.

J. Messner, *Hydrochinon*. Die wss. Lsg. des Hydrochinons reduziert $AgNO_3$ schon bei gewöhnlicher Temp. Alkal. Kupferatratlsg. wird durch Hydrochinon bei gewöhnlicher Temp. grün gefärbt, eine Abscheidung von Kupferoxydul findet erst bei längerem Stehen statt; beim Erhitzen wird sofort Kupferoxydul abgeschieden. (Pharm. Zentralhalle 61. 454—55. 12/8. Darmstadt.)

MANZ.

Roger Adams und **L. H. Ulich**, *Die Benutzung von Oxalylchlorid und -bromid zur Darstellung von Säurechloriden, -bromiden und -anhydriden*. III. (II. vgl. ADAMS, WIRTH u. FRENCH, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 424; C. 1918. II. 18.) Werden organische Säuren mit 2 Molen Oxalylchlorid für sich oder in Bzl. behandelt, so gehen sie fast quantitativ in die Chloride über (Verf. 1), ebenso die Na-Salze bei Zusatz zu 1,2—1,5 Molen Oxalylchlorid in Bzl. (Verf. 2). Gewisse Nitroderivate der Benzoesäure liefern jedoch die entsprechenden Säurechloride nur nach Verf. 2, nach Verf. 1 hingegen gemischte Anhydride von den entsprechenden Säuren u. Oxalsäure. Organische Säureanhydride werden durch Oxalylchlorid in die entsprechenden Säurechloride verwandelt, ebenso gewisse anorganische Oxyde. — Die Behandlung von 2 Molen aromatischer Säuren mit 1 Mol Oxalylchlorid liefert fast quantitativ die entsprechenden Säureanhydride, während aus aliphatischen Säuren dabei die Anhydride nur zu 50—70% neben etwas unveränderten Säuren und Säurechloriden entstehen; die Ausbeute an aliphatischen Säureanhydriden ist viel besser, wenn auch immer noch schlechter als bei aromatischen, bei Verwendung der Na-Salze an Stelle der freien Säuren. Gewisse Nitroderivate der Benzoesäure liefern ihre Anhydride bei Verwendung der Na-Salze, bei Anwendung als freie

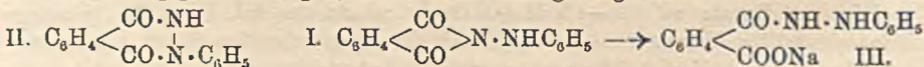
Säuren dagegen wieder gemischte Anhydride (vgl. oben). Die BECKMANNsche Umlagerung wird bei Ketoximen durch Einw. von Oxalylchlorid leicht hervorgerufen.

Oxalylbromid bildet Säurebromide oder -anhydride aus organischen Säuren u. ihren Salzen in analoger Weise. Die Säurebromide können aus diesen Säuren u. ihren Salzen auch durch PBr_5 gewonnen werden. — Der Mechanismus der Einw. von Oxalylchlorid auf die Säuren ist nach vorstehendem so zu deuten, daß zunächst ein gemischtes Anhydrid entsteht, dann das einfache Säureanhydrid und in letzter Linie bei Überschuß von Oxalylchlorid das Säurechlorid.

n-Valeriansäurechlorid, Kp_{758} 107—110°. — *Hydrozimtsäurechlorid*, Kp_{15} 116°. — *Benzoylchlorid*, Kp_{20} 93°. — *o*-Brombenzoylchlorid, Kp_{20} 125°. — *p*-Brombenzoylchlorid, F. 42°, Kp_{135} 181—182°. — *Lauroylchlorid*, Kp_{20} 145—147°. — *Monochloracetylchlorid*, Kp_{750} 103—106°. — *Phenylacetylchlorid*, Kp_{12} 100°. — *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid, $C_{16}H_8O_{10}N_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CO)_2$, gelbliche Krystalle vom F. 169—170° unter B. von *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid, weiße Krystalle (aus A.), F. 189—190°; das gemischte Anhydrid zerlegt sich sofort bei Behandlung mit Pyridin. — *2,4,6-Trinitrobenzoesäureanhydrid*, $C_{16}H_4O_{18}N_6$, schwachgelbe Krystalle, F. 228—230° unter B. von 1,3,5-Trinitrobenzol. Zers. sich leicht mit Na_2CO_3 -Lsg. unter B. von Trinitrobenzoesäure, schnell mit Pyridin. — *Benzoylbromid*, Kp_{730} 218—220°. — *o*-Chlorbenzoylbromid, Kp_{37} 143—145°. — *m*-Chlorbenzoylbromid, Kp_{40} 143—147°. — *p*-Chlorbenzoylbromid, Kp_{37} 141—143°. — *o*-Brombenzoylbromid, Kp_{18} 166—168°. — *p*-Brombenzoylbromid, Kp_{18} 135—137°. — *p*-Jodbenzoylbromid, weiße Krystalle (aus CCl_4), F. 54—55°, färbt sich innerhalb 2 Tagen auch im zugeschmolzenen Rohre dunkel. — *o*-Methylbenzoylbromid, Kp_{37} 133—136°. — *m*-Methylbenzoylbromid, Kp_{52} 136—137°. — *p*-Methylbenzoylbromid, Kp_{42} 145—149°. — *p*-Methoxybenzoylbromid, Kp_{37} 183—186°. — *m*-Nitrobenzoylbromid, Krystalle (aus CCl_4), F. 42—43°, Kp_{18} 165—167°. — *p*-Nitrobenzoylbromid, gelbe Krystalle (aus CCl_4), F. 63—64°. — *3,5*-Dinitrobenzoylbromid, gelbe Krystalle (aus CCl_4), F. 59—60°. — *Cinnamoylbromid*, gelbe Krystalle, F. 47—48°, Kp_{40} 180—184°. — *Phenylacetylbromid*, Kp_{50} 150—155°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 599—611. März [S/1.] Urbana, Univ. of Illinois, Chem. Lab.) SPIEGEL.

Frederick Daniel Chattaway und William Tesh, *Isomere Phthalylhydrazide*.

Entsprechend den beiden bekannten *Phthalylhydraziden*, von denen man der farblosen β -Form die Formel II. und der gelben α -Verb. die Struktur I. zuerteilt hat, erhält man bei der Behandlung des Na-Salzes der Phthalylhydrazinsäure (III.) mit Alkyljodiden isomere Alkylphthalylhydrazide. Die α -Phthalylhydrazide werden durch mehrstdg. Erhitzen (10 Stdn.) mit der 4-fachen Menge Glycerin auf 210 bis 240° oder mit 1 Mol. Natriumäthylat in A. auf dem Wasserbade (5 Stdn.) in die β -Verb. umgelagert. Beim einfachen Erhitzen im Rohr auf Temp., die unterhalb des Zersetzungspunktes liegen, findet keine Umlagerung statt.



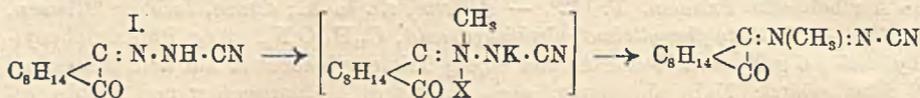
Experimentelles. α - und β -Phthalylphenyläthylhydrazid, $C_{18}H_{14}O_2N_2$. α -Phthalylphenylhydrazid in A., Na-Äthylat (1 Mol.) und etwas mehr als 1 Mol. C_2H_5J 12 Stdn. im Rohr erhitzt. A. und überschüssiges Jodid mit Wasserdampf abgeblasen. Feste M. in sd. A. gel. Beim Abkühlen gelbe Krystalle der α -Verb.; Filtrat eingengt, beim Abkühlen weiße Krystalle der β -Verb. Die α -Verb. kristallisiert aus A. in langen, flachen Prismen. F. 134°. Die β -Verb. aus A. in farblosen Nadeln. F. 109°. Nimmt man an Stelle von Na-Äthylat die berechnete Menge ZnO , so entsteht nur die α -Verb. — α - und β -Phthalylphenyl-*n*-propylhydrazid, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Gemisch 16 Stdn. auf 125—130° erhitzt. α -Verb., ll. in A.;

hellgelbe, kleine, unregelmäßige Rhomben. F. 110°. — β -Verb., ll. in A.; lange, dünne, farblose, sechsseitige Prismen. F. 75°. — α -Phthalylphenylisopropylhydrazid. Ll. in A.; hellgelbe, rhombische Platten. F. 142°. — β -Verb., ll. in A.; dünne, farblose, vierseitige Prismen. F. 103°. — α - und β -Phthalylphenylallylhydrazid, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Gemisch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. α -Verb., ll. in A.; hellgelbe Prismen. F. 142°. — β -Verb., sll. in A.; dünne, farblose Prismen. F. 90°. — Phthalylphenyltrimethylenbishydrazid, $C_{31}H_{24}O_4N_4$. 90 g Phthalylphenylhydrazid, 6 g Na in 200 ccm A. und 40,4 g Trimethylenbromid auf dem Wasserbad 6 Stdn. erhitzt; NaBr abgesaugt, noch 4 g Na in A. hinzugefügt und 2 Stdn. erhitzt. Auf Zusatz von W. fällt ein weißer, fester Körper. Aus h. A. lange, farblose, dünne Prismen. F. 187°. Die Verb. hat wahrscheinlich die bis- β -Konstitution. β -Phthalyl-*p*-bromphenylhydrazin, $C_{14}H_9O_2N_2Br$. Die α -Verb. (aus h. A. in hellgelben, monoklinen Prismen. F. 206° (vgl. CHATAWAY und WÜNSCH, Journ. Chem. Soc. London 99. 2260; C. 1911. I. 573) mit 1 Äquivalent N-Äthylat 8 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt; angesäuert. In h. A. ziemlich ll.; feine, weiße Nadeln. F. 252°. — α - und β -Phthalyl-*p*-bromphenylallylhydrazin, $C_{17}H_{13}O_2N_2Br$. Gemisch 7—8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. — α -Verb. Ll. in h. A.; hellgelbe, dünne, vierseitige Prismen. F. 118°. — β -Verb., mäßig l. in h. A.; lange, sehr dünne, farblose Nadeln. F. 129°. — α - und β -Phthalyl-*o*-tolyl- und *p*-Phthalyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{15}H_{13}O_2N_2$.

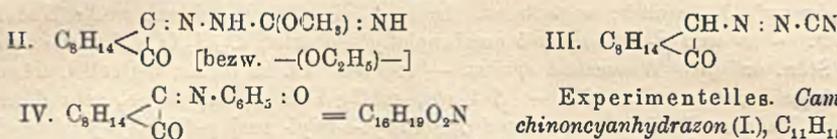
α -Phthalyl-*o*-tolylhydrazin (vgl. CHATAWAY und WÜNSCH, a. a. O.). Kleine, tafelförmige, monokline, hellorange Krystalle. F. 198°. — β -Verb. Mäßig l. in h. A.; farblose, kompakte Krystalle. F. 207°. — α -Phthalyl-*p*-tolylhydrazin. Lange, tieforange, prismatische Krystalle. F. 196°. — β -Verb. Mäßig l. in h. A.; sehr dünne, farblose Prismen. F. 225°. — α - und β -Phthalyl-*p*-tolylallylhydrazin, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. α -Verb., sll. in h. A.; hellgelbe, unregelmäßige, rhombische Platten. F. 87°. — β -Verb., sll. in h. A.; farblose, sechsseitige Prismen. F. 102°. — Acylderivate der Phthalylhydrazine durch Erhitzen mit Säureanhydriden der aliphatischen Reihe und mit Benzoylchlorid erhalten. — α -Phthalylformylphenylhydrazin, $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Aus A. kleine, farblose Rhomben. F. 185°. — α -Phthalylacetylphenylhydrazin, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Aus A. farblose, flache, vierseitige Prismen. F. 198°. — β -Verb. Aus A. farblose, prismatische Krystalle. F. 127°. — α -Phthalylpropionylphenylhydrazin, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus A. farblose, vierseitige Platten. F. 148°. — α -Phthalyl-*n*-butyrylphenylhydrazin, $C_{18}H_{16}O_3N_2$. Aus A. in kurzen, weißen Prismen. F. 126°. — α -Phthalylformyl-*p*-bromphenylhydrazin, $C_{15}H_9O_3N_2Br$. Aus A. in farblosen, sechsseitigen Prismen. F. 176°. — α -Phthalylacetyl-*p*-bromphenylhydrazin, $C_{16}H_4O_3N_2Br$. Aus A. farblose Prismen. F. 166°. — α -Phthalylbenzoyl-*p*-bromphenylhydrazin, $C_{21}H_{13}O_3N_2Br$. Aus A. farblose, kleine Rhomben. F. 166°. — α -Phthalylformyl-*o*-tolylhydrazin, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Aus A. farblose, lange, dünne Nadeln. F. 112°. — α -Phthalylacetyl-*o*-tolylhydrazin, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus A. farblose, vierseitige Prismen. F. 161°. — α -Phthalylbenzoyl-*o*-tolylhydrazin, $C_{22}H_{16}O_3N_2$. Aus A. farblose, dicke, rhombische Prismen. F. 151°. — α -Phthalylformyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Aus A. lange, farblose Prismen. F. 180°. — α -Phthalylacetyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus A. farblose, vierseitige Prismen. F. 151°. — α -Phthalylbenzoyl-*p*-tolylhydrazin, $C_{22}H_{16}O_3N_2$. Aus A. farblose Prismen. F. 135°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 711—20. Juni. [19/5.] Oxford. The Queen's College.) So.

Martin Onslow Forster und William Briston Saville, *Untersuchungen in der Camphonreihe. Teil 38. Die Cyanhydratozone von Campherchinon.* (Teil 37: Journ. Chem. Soc. London 115. 889—95; C. 1920. I. 463.) Diazocampher bildet bei der Einw. von KCN Campherchinoncyanhydratozone, dem Vf. die Formel I. zuschreiben. Cyanhydratozone, $H_2N-NH-CN$, ließ sich allerdings daraus nicht gewinnen. Da das Cyanhydratozone sich leicht methylieren ließ, wurde versucht, zum Methyl-

cyanhydrazin, $H_2N \cdot N \cdot (CH_3)CN$, zu gelangen; auch hier wird aber die Cyangruppe zu leicht verseift, dann wurde aber ferner auch nicht das erwartete zweite Methylsemicarbazid erhalten, sondern eine isomere Verb., also wahrscheinlich *1-Methylsemicarbazid*, $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CONH_2$. Danach muß die Methylierung im Sinne folgender Formelreihe vor sich gegangen sein:



Dafür spricht auch, daß während $[M]_D$ des farblosen Cyanhydrazons 574° beträgt, das hellgelbe Methylderivat $[M]_D$ 1460° hat; beim farblosen α -Semicarbazon ist $[M]_D$ 619° . Bei der Verseifung des Cyanhydrazons in CH_3OH oder A. erhielten Vff. auch basische Substanzen von der Formel II., also Iminoäther eines Semicarbazons, die eine neue Klasse von Verbb. darstellen.



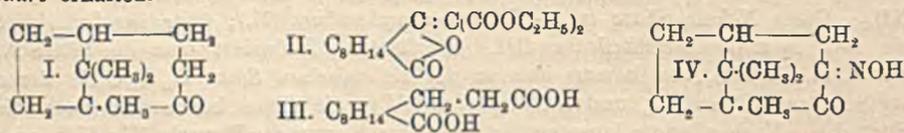
Experimentelles. *Campherchinoncyanhydrazon* (I.), $C_{11}H_{15}ON_3$. Eine Lsg. von 20 g Diazocampher

in 100 ccm A. mit 25 g KCN in 50 ccm W. vermischt u. A. hinzugefügt, bis klare Lsg. entstanden. Nach einigen Tagen mit W. verd., 3-mal ausgeäthert, der gel. Ä. bei gewöhnlicher Temp. abgesaugt, mit verd. HCl angesäuert: das Cyanhydrazon fällt in glänzenden, fast farblosen Krystallen. Im ganzen 19 g. In Aceton ($2\frac{1}{2}$ Tle.) gel., PAe. (65° ; 6 Tle.) hinzugefügt; perlmutterartige Blättchen; sie färben sich bei 141° rot, entwickeln bei 204° Gas u. schm. einige Grade höher zu einer roten Fl. L. in Alkalicarbonat; ll. in organischen Medien, mit Ausnahme von PAe. In Sodalsg. $[\alpha]_D$ $361,9^\circ$; die Lsg. färbt sich am Licht rasch gelb und trübt sich. In Chlf. steigt $[\alpha]_D$ von $279,1^\circ$ in 9 Tagen auf $301,4^\circ$. In alkal. Lsg. mit Zn-Staub oder Hydrosulfit zu Aminocampher reduziert. Die gelbe Verb., in die sich die farblose durch Einw. des Lichtes umlagert, scheint das *Isomere* (III.) zu sein. Aus A. seidige, gelbe Nadeln, die Krystallalkohol enthalten. Sie färben sich rot bei 182° , entwickeln Gas bei 189° und gehen bei 193° in eine rote, zähe Fl. über. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 entsteht Campherchinon. — *Methylderivat des Cyanhydrazons*, $C_{12}H_{17}ON_3$. In Sodalsg. mit $(CH_3O)_2SO_2$. Schwefelgelbe Nadeln. Aus CH_3OH glänzende, durchsichtige, sechseitige Platten. F. 185° . Aus sd. W. lange, schwach gelbe Nadeln; mit Dampf nicht flüchtig. In Chlf. $[\alpha]_D$ $666,6^\circ$. — *Benzoylderivat*, $C_{18}H_{19}O_2N_3$. Aus A. lange, farblose Tafeln. F. 155° . In Chlf. $[\alpha]_D$ $299,6^\circ$. — *Acetylderivat*, $C_{15}H_{17}O_2N_3$. B. mit Essigsäureanhydrid (2 Tle.) bei gewöhnlicher Temp. (2 Tage). F. nach dem Umkrystallisieren aus Eg. 104° . In Chlf. $[\alpha]_D$ $345,8^\circ$. — Bei der Hydrolyse des Cyanhydrazons mit 50% ig. H_2SO_4 entsteht Hydrazin u. Campherchinon, in Alkohollsg. mit Mineralsäuren oder Oxalsäure das α -Semicarbazon. Aus dem Filtrat auf Zusatz von Na_2CO_3 eine gelbe, körnige Base. $C_{13}H_{21}O_2N_3$ (s. o.). Aus verd. A. lange, glänzende, schwach gelbe Nadeln. F. $79,5^\circ$. In Chlf. $[\alpha]_D$ $279,1^\circ$. — Der *Methyliminoäther* (s. o.), $C_{11}H_{15}O_2N_3$, entsteht, wenn man eine Lsg. von 10 g Cyanhydrazon in 20 ccm CH_3OH u. 15 g konz. H_2SO_4 1 Woche lang aufbewahrt. Mit W. verd., filtriert u. alkalisiert: das tiefgelbe, zähe Prod. wird allmählich zerreibbar. Sd. PAe. (65°) entzieht ihm eine gelbe, krystallinische Substanz. F. 86° . Der Rückstand in CH_3OH gel., mit W. bis zur Trübung versetzt. Gelbe Krystalle. F. 133° . In Chlf. $[\alpha]_D$ $265,7^\circ$. — *1-Methylsemicarbazid*. Methylcyanhydrazon (s. o.) (10 g) in A. (30 g) mit wasserfreier Oxalsäure (4,1 g) 10 Tage aufbewahrt. Von farblosen, seidigen Nadeln (0,65 g)

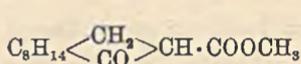
abfiltriert, mit W. verd., aus ausgefallenem gelben, zähen Prod. (6,8 g) mit Dampf Campherchinon (1,4 g) entfernt, der Rückstand mit A. behandelt. Die schwach gelbe Substanz, aus PAe. krystallisiert, hatte die Zus. $C_{12}H_{17}ON_8$. F. 101°. Gibt bei der Hydrolyse Campherchinon. — Kocht man die alkoh. Lsg. mit Oxalsäure, so erhält man aus 6,6 g Cyanhydrizon 1,2 g der seidenartigen Nadeln. — Oxalat, $C_2H_7ON_8$, $C_2H_2O_4$. F. 171°. Das freie Methylsemicarbazid, $C_2H_7ON_3$, erhält man daraus mit $CaCO_3$. Man verdampft zur Trockne und extrahiert mit Bzl. Farblose, perlmutterartige Blättchen. F. 91,5°. Gibt Ag-Spiegel und reduziert sd. FEHLINGsche Lsg. Vereinigt sich nicht mit Benzaldehyd. — Benzylidensemicarbazon (F. 225°) konnte nicht methyliert werden. Mit Benzoylchlorid in Pyridin erhielt man 1-Benzoylbenzylidenhydrazin. F. 208°. — Acetonsemicarbazon mit Benzoylchlorid in Pyridin behandelt, ergab Benzoylsemicarbazid. F. 222°. — 2-Methylsemicarbazid-oxalat. F. 155°. Aus h. W. durchsichtige Prismen; swl. in A. — Campherchinonmethylsemicarbazon, $C_{13}H_{19}O_2N_3$, $\frac{1}{2}H_2O$. Mit Methylsulfat. Identisch mit Prod. aus Campherchinon und 2-Methylsemicarbazid. Aus A. + W. farblose, dreieckige Tafeln. F. 176° unter Gasentw. Färbt sich am Licht rasch gelb. In Chlf. $[\alpha]_D$ 426,6°. — Isonitrosocampher-N-phenyläther (IV.). Diazocampher (4,5 g) u. Nitrosobenzol (2,6 g) zusammen erhitzt; als bei 65° die Gasentw. stürmisch war, abgekühlt, dann wieder erwärmt. Krystallausscheidung durch Zusatz von PAe. befördert. Aus PAe. glänzende, gelbe Nadeln. F. 78°. In Chlf. $[\alpha]_D$ 92,0°. Mit Al-Amalgam in äth. Lsg. reduziert, entstand Phenylaminocampher. (Journ. Chem. Soc. London 117. 753—61. Juni. [12/5.] St. Swithin's Lane, E.C. 4. SALTERS' Institute of Industrial Chemistry.)

SONN.

Arthur Lapworth und Frank Albert Royle, *Homocampher*. Für die Synthese des *Homocamphers* (I.) wurde *Camphorylmalonester* (II.) elektrolytisch reduziert, verseift und dest. Die so gewonnene *Hydrocamphorylessigsäure* (III.) konnte durch längere Einw. von Essigsäureanhydrid und nachfolgende Dest. im Vakuum oder durch Erhitzen ihres Bleisalzes in Homocampher übergeführt werden. Homocampher hat große Ähnlichkeit mit Campher; er liefert auch ähnliche Derivate, ein Semicarbazon, ein Oxim, eine Isonitrosoverb. (IV.) und daraus das Homocampherchinon. Durch BECKMANNsche Umlagerung des Oxims und Hydrolyse wurde *Homocampher-säure* erhalten.



Experimentelles. *Camphorylmalonester* (WINZER, LIEBIGS Ann. 257. 298; C. 90. II. 102). Farblose, zähe Fl. Kp_{20} 218°. Aus Bzl. krystallisiert. F. 81°. — *Hydrocamphorylmalonensäure*. Ester mit Na- oder Al-Amalgam reduziert (vgl. WINZER, a. a. O.) und durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali verseift; die Ausbeuten betragen 66, bzw. 57% d. Th. Bei der elektrolytischen Reduktion (Bleikathode, Platinanode, 2 Ampère, 10 Volt) in einer Lsg. von A. (20 g in 1500 g) und konz. H_2SO_4 (150 g) war die Ausbeute 85% d. Th. — Durch 1-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 180° in die *Hydrocamphorylessigsäure* übergeführt. Die Fraktion Kp_{20} 260 bis 270° ergab die reine Säure. Aus W. krystallisiert. F. 142°. — *Dimethylester*, $C_{14}H_{24}O_4$. Ag-Salz + CH_3J . Farbloses, zähes Öl. Kp_{20} 175°. In flüssiger Luft fest. F. 25°. Als Nebenprodukt der *Monomethylester*. Kp_{10} 202—212°. Farbloses, zähes Öl; erstarrt beim Reiben zu kleinen Nadeln. Erhitzt man den Dimethylester mit Na-Methylat auf 100°, so erhält man beim Ansäuern der weinroten Lsg. ein Prod., das mit $FeCl_3$ Rotfärbung gibt und eine Ca-Verb., 1. in A., unl. in W. Vermutlich der *Methylester der Homocamphersäure* (Formel nebenst.). —

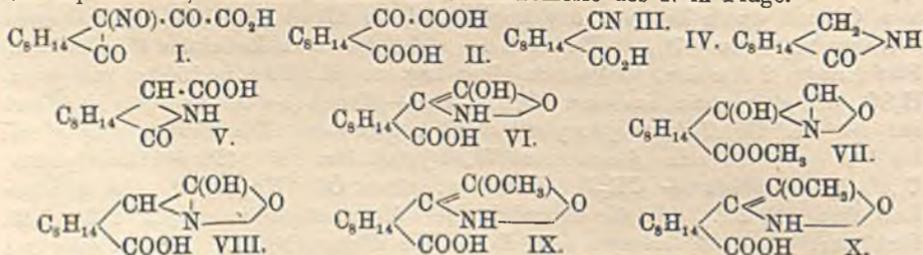


Homocampher, $C_{11}H_{18}O$ (I). Bleisalz der Homocamphorylessigsäure im CO_2 -Strom trocken dest. Der schwach braune, feste Körper durch Wasserdest.

gereinigt. — 8 g der Säure mit 20 g Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht; einige Tage aufbewahrt. Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Homocampher im Vakuum 12—20 Min. dest. Das halb feste Destillat mit Sodaslg. erwärmt, dann mit Wasserdampf dest. Weiße, undeutlich krystallinische M. F. 189—190°; sublimiert unterhalb dieser Temp. 4%ige Bzl.-Lsg. $[\alpha]_D = -112,9^\circ$. — *Semicarbazon*. Aus A. in dünnen, farblosen Nadeln. F. 250—252°. Swl. in W., ll. in A. und CH_3OH . — *Oxim*, $C_{11}H_{18}ON$. Aus verd. CH_3OH lange Nadeln. F. 167 bis 168°. — *Isonitrosohomocampher*. Homocampher (3 g in 100 cem trockenem Ä.) und fein gepulvertes $NaNH_2$ (2 g) durch 2-stdg. Rühren miteinander vermischt, auf 8° abgekühlt, dann bei dieser Temp. frisch dest. Amylnitrit (4,5 cem) allmählich zugegeben. Am nächsten Tag in Eiswasser gegossen, die wss. Schicht nach wiederholter Extraktion mit Ä. angesäuert. Die Fällung (2 g) aus einer Mischung von Bzl. und PAe. umkrystallisiert. Kleine, flache Tafeln. F. 167—168°. Ll. in allen organischen Medien; aus W. lange, dünne Nadeln. — *Homocampherchinon*. Durch Erwärmen mit CH_2O (40%ig) auf dem Wasserbad (2 Stdn.) und darnach mit überschüssiger HCl unter Rückfluß. Wird schwerer gespalten als der Isonitrosocampher. (Journ. Chem. Soc. London 117. 743—50. Juni. [20/5.] Manchester, Univ. Organchem. Lab.)

SONN.

Percy Chorley und Arthur Lapworth, *Eine neue Reihe von stickstoffhaltigen, aus der Campheroxalsäure erhaltenen Verbindungen*. Die bei der Einw. von HNO_2 auf *Campheroxalsäure* zunächst entstehende *Nitrosoverb.* I. (vorübergehende Blaufärbung!) zerfällt unter Aufnahme von W. zum kleinsten Teil in Isonitrosocampher und Oxalsäure, hauptsächlich in CO_2 und eine Säure A_1 von der Zus. $C_{11}H_{17}O_4N$. Sd., wss., 5%ige KOH lagert sie in eine *isomere Säure* (A_2) um. Die Säure A_1 ist einbasisch; sie gibt mit PCl_5 ein Säurechlorid. Bei der Behandlung mit Methylsulfat und Alkali entsteht ein *Monomethylderivat* (a) und auch ein *Dimethylderivat* (b); (a) hat noch Säurecharakter, gibt jedoch keine Färbung mit $FeCl_3$, im Gegensatz zur Säure A_1 selbst. Während A_1 gegen Alkali recht beständig ist, wird (b) hydrolysiert unter Abspaltung von NH_3 : $C_{11}H_{17}O_4N + H_2O = C_8H_{14}O(COOH)_2 + NH_3$. Diese N-freie Säure ist *α -Ketohomocamphersäure* (II.); über ihr Oxim ließ sie sich in *α -Camphernitrilsäure* (III.) überführen. Reduziert man die Säure A_1 mit alkal. $Fe(OH)_2$, so kommt man zu der einbasischen Säure $C_{11}H_{17}O_3N$; deren Ag-Salz zerfällt in CO_2 und *α -Camphidon* (IV.); die Säure besitzt demnach die Formel V. Nach alledem kommen für die Säure A_1 nur die Formeln VI., VII. oder VIII. in Betracht. Von diesen bevorzugen die Vff. die Formel VI. oder die entsprechende Ketoform. Von Säure A_2 wird angenommen, daß sie ein Raumisomeres von A_1 vorstellt; vielleicht kommt eine Raumisomerie des N in Frage.

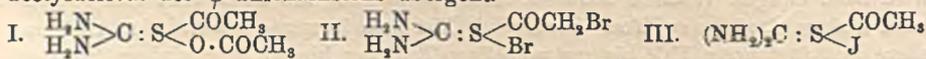


Experimentelles. Die Darst. der *Campheroxalsäure* (vgl. TINGLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 19. 393; C. 97. II. 122) wurde dahin verbessert, daß das Rohprod. der Kondensation 15 Min. lang der Wasserdampfdest. unterworfen wurde;

das zurückbleibende Öl krystallisierte im Vakuum über H_2SO_4 . Zur Verseifung bewahrte man den Ester 3 Tage mit 10%ig. KOH auf. — *Säure A₁* (VI.). Zu einer Lsg. von 20 g Campheroxalsäure in 63,8 ccm $NaNO_2$ -Lsg. (10%ig) gibt man allmählich (10 Min.) 100 ccm 10%ige HCl. Gegen Ende der Rk. scheidet sich unter CO_2 -Entw. ein Öl ab, das freien Campher, Campherchinon u. Campheroxalsäure enthält. Die wss. Lsg. vom Öl getrennt und unter vermindertem Druck fast bis zur Trockne verdampft; die beim Abkühlen abgeschiedene weiße, feste M. wird nach dem Trocknen mit Essigester extrahiert. Aus dem Essigester erhält man weiße Nadeln (77% d. Th.). Die Säure ist ll. in W. mit stark saurer Rk., ll. auch in A., Aceton, Essigester oder Chlf., nicht so l. in Ä., unl. in Bzl.; die Krystalle aus Essigester enthalten Krystalllösungsmittel. Sie hat auch etwas basischen Charakter. $[\alpha]_D^{17} = 6,10^\circ$ in A. F. 160° unter Abspaltung von CO_2 . Sie ist bemerkenswert beständig gegen Säuren; HNO_3 oxydiert sie leicht zu Camphersäure. Mit $FeCl_3$ gibt die wss. Lsg. eine violettrote Färbung. FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert. Oxim, Semicarbazon oder Hydrazon bildeten sich nicht. Die verd. wss. Na-Salzlsg. gibt mit Ag-, Hg- oder Ba-Salzen keine Fällung, mit Ca-Acetat einen hellgrünen Nd., l. in A. und Chlf., mit Pb-Acetat ein weißes, in nicht zu verdünnter Lsg. swl. Salz. — *Säure A₂*. Säure A₁ (10 g) mit 100 ccm 50%ige KOH-Lsg. 24 Stdn. gekocht. Aus Essigester farblose Prismen $[\alpha]_D^{17} = 25,99^\circ$. F. 205° . In allen Eigenschaften der Säure A₁ sehr ähnlich. Die Salze mit Ausnahme des Pb-Salzes ll. in W. — *Thermische Zers. der Säure A₁*. 90 g 45 Min. auf $160-170^\circ$ erhitzt. In konz. HCl gelöst, mit W. verd., vom Harz abfiltriert, das Filtrat stark alkal. gemacht und ausgeäthert: 1,4 g einer gelben Base, ll. in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wl. in Bzl. oder Lg. Aus Lg. farnartige Platten. F. 232° unter Zers. Besitzt die Zus. $C_{10}H_{17}O_2N$, dabei aber eine andere Verb. (10–20%) mit der Bruttoformel $C_{10}H_{17}ON$ oder $C_{10}H_{16}ON$. Die Verb. ähnelt in mancher Hinsicht dem α -Camphidon; sein Pikrat konnte aber nicht erhalten werden. Mit einem dieser Prodd. war vielleicht die feste weiße Verb., die beim Erhitzen des Ag-Salzes der Säure Ag mit CH_3J erhalten wurde, identisch. — *Methylierung der Säure A₁*. Zu 18,5 g Säure in 100 ccm CH_2OH und 24 g Methylsulfat gibt man allmählich eine Lsg. von 20 g KOH in 200 ccm CH_2OH . Am andern Tag der A. verdampft, der Rückstand in W. aufgenommen, die wss. Lsg. ausgeäthert. Aus dem Ä. Lösung eines basischen Öls; durch Ansäuern der wss. Mutterlauge 13 g Säure. — *Monomethyläther*, $C_{12}H_{19}O_4N$ (IX.). Die Säure krystallisiert aus Aceton in großen, farblosen Oktaedern. F. 172° . Ll. in W., A., Aceton, Essigester, weniger l. in Ä. oder Bzl., unl. in PAe. Die wss. Lsg. entfärbt $KMnO_4$ -Lsg. und Bromwasser. — *Dimethylderivat*, $C_{14}H_{21}O_4N$ (X.). Die basische Substanz aus verd. A. umkrystallisiert. Aus k. W., worin der Ester ziemlich wl. ist, erhält man dünne Nadeln, die sich im Laufe einiger Tage in rhombische Prismen verwandeln. F. 115° . Ll. in h. W., Ä., A., Aceton oder Bzl., wl. in PAe.; ll. in Säuren. — *α -Ketohomocamphersäure*, $C_{11}H_{16}O_5$ (II.). Beide Methylderivate zersetzen sich beim Kochen mit 50%ig. KOH unter Abspaltung von NH_3 . Man erhitzt die Monomethylverb. 10 Min. lang, kühlt ab, säuert an und äthert aus. Das daraus erhaltene zähe, stark saure Öl wird nach einigen Wochen halbfest; man befeuchtet mit konz. HCl und streicht nach einigen Stunden auf Ton. Schließlich löst man in wenig wasserfreier Ameisensäure und fügt konz. HCl bis zur milchigen Trübung hinzu: nach einigen Stunden scheiden sich weiße Nadeln ab. Sie sind außerordentlich hygroskopisch, trotzdem nicht ll. in W. Unl. in Bzl. u. noch weniger in PAe., ll. in A., Ä., Aceton oder Essigester. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung, die bei gewöhnlicher Temp. allmählich, rasch bei 100° verschwindet. Das Pb-Salz ist nur wl. in W., das Ag-Salz wl. in k., ziemlich l. in h. W. F. der Säure $135-139^\circ$ unter geringer Zers., bei 170° starke Zers.; es entsteht dabei Camphersäureanhydrid. Die Ketohomo-

camphersäure reduziert sd. verd. CuSO_4 -Lsg. Mit PbO_2 oder MnO_2 Entw. von CO_2 . — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$, H_2O . Aus CH_3OH Nadeln. F. 184° . — α -*Isotrihydroxycamphersäure*. Öl. L. sich klar in HCl . Reduziert FEHLINGSche Lsg. Geht beim Erhitzen im Vakuum in α -Camphersäurenitril über (III.). F. 148° . — α -*Campheroncarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. 5 g Säure A, in 150 ccm 20%ig. KOH -Lsg. zu einer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Lsg. (20 g in 100 ccm W.) gegeben; 3 Stdn. gekocht. Nach dem Filtrieren angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand (4,2 g) krystallisiert aus Aceton in dünnen Nadeln, die sich in der Mutterlauge bald in die beständige Form der Tafeln umwandelt. Der Umwandelungspunkt der Nadeln beim Erhitzen scheint bei 190 – 200° zu liegen; sie werden bei 230° fl.; beim raschen Erhitzen schm. sie bei 234° noch nicht augenblicklich zusammen, so daß der wirkliche F. noch etwas höher liegen muß. Die Schmelze verflüssigt sich nach dem Erstarren wieder bei 205° . Die Säure ist unl. in PAe., mäßig l. in Ä. oder W., ll. in A., Essigester, Eg. oder Chlf.; in HCl leichter l. als in W. Keine Färbung mit FeCl_2 . Kein Nd. mit Ag-, Pb-, Hg-, Cu-, Ca-, Ba- oder Eisensalzen. Die wss. Lsg. entfärbt rasch KMnO_4 -Lsg. u. Bromwasser. Die freie Säure ist außerordentlich beständig. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt dest. Wird nicht leicht von Chromsäuremischung oxydiert; reagiert nicht mit Säurechloriden, mit HNO_3 oder Methylsulfat. Das Ag-Salz (durch Neutralisation der wss. Lsg. mit Ag_2CO_3 dargestellt; lange, farblose Nadeln) ergibt beim vorsichtigen Erhitzen unter vermindertem Druck in einer CO_2 -Atmosphäre ein gelbes Sublimat von α -Camphidon (IV.). (Journ. Chem. Soc. London 117. 728–42. Juni. [20/5.] Manchester, Chem. Lab. d. Univ.) SONN.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Die Acetylierung von Thiocarbamiden*. (Vgl. DIXON u. KENNEDY, Journ. Chem. Soc. London 117. 74–79. 80 bis 85; C. 1920. I. 883. 893.) Bei der Acetylierung von Schwefelharnstoff mit Essigsäureanhydrid läßt sich ein Zwischenprod. der Formel (I.), das sich vorübergehend aus Thioharnstoffacetyljodid u. Na-Acetat bildet, nicht isolieren. Daß ein solches Prod. oder die ψ -Base intermediär entsteht, geht auch aus folgender Beobachtung hervor: Thioharnstoff u. Acetylpikrinsäure vereinigen sich in Eg. nicht miteinander, gibt man aber Essigsäureanhydrid hinzu, so scheidet sich bald *Thioharnstoffacetylpikrat* aus. In trockenem Aceton bildet sich auch dieser gelbe Nd., löst sich aber wieder, und hierauf erfolgt Abscheidung von Acetylthioharnstoff. Um die von WERNER (Journ. Chem. Soc. London 109. 1128; C. 1919. II. 377) für Diacetylthiocarbamid vorgeschlagene Formel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{COCH}_3$ auf die Richtigkeit zu prüfen, versuchten Vff., isomere Acetylbutyrylthioharnstoffe und Acetylbenzoylthiocarbamide darzustellen; das Ergebnis war negativ. — Isothiohydantoin. Auf Zusatz von Bromacetyl bromid zu Thioharnstoff in Aceton fällt *Isohydantoinhydrobromid*. In Eg. konnte das Zwischenprod. II. isoliert werden; bei Ggw. von Aceton geht es in das Isohydantoin-HBr über. Das Aceton entzieht dem Zwischenprod. HBr; die ψ -Base verwandelt sich durch Acetylwanderung in $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, und daraus entsteht das Isohydantoin Salz. — ψ -Thioharnstoffe. *Benzyl- ψ -thiocarbamid* lagert auch mit überschüssigem Acetylchlorid immer nur 1 Mol. an zu einem Zwischenprod., das durch HCl -Entziehung in das Monoacetylderivat des ψ -Thioharnstoffs übergeht.



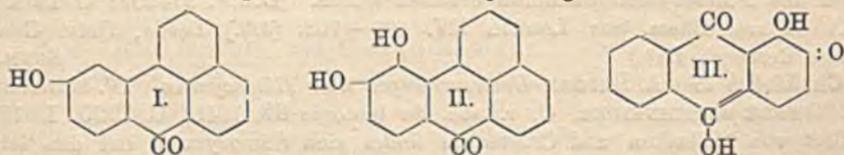
Experimentelles. I. Löst man Thioharnstoffacetylchlorid in k. Pyridin, so fällt beim Ansäuern Acetylthiocarbamid; Wärme ist für die Umwandlung nicht erforderlich. — II. Übergießt man feingesiebten Thioharnstoff mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so verschwindet das Pulver allmählich, und es bilden sich im Laufe einer Woche große, durchsichtige, rhombische Prismen; sie stellen reinen Acetylthioharnstoff dar. Er gibt mit verd. HCl und NaNO_2 in einer Minute eine

kaum wahrnehmbare Spur von Thiocyan säure. — III. Thiocarbamid u. Acetyljodid in Acetonlsg. geben das *Anlagerungsprod.* III, F. 106° unter Zers. Liefert ein *Pikrat*, das von W. sofort in Thioharnstoff, Essigsäure und HJ zerlegt wird. — Eine Suspension des Prod. in trockenem Aceton wird auf Zusatz von 1 Mol. trockenem Na-Acetat rasch klar. Beim Eindampfen des Acetons bleibt Acetylthiocarbamid zurück. Thioharnstoff-Acetylchlorid reagierte nicht in der Kälte. — IV. *Thioharnstoff* in Aceton und *Isobutyrylchlorid* ergaben: $(NH_2)_2C : S < \begin{matrix} COC_3H_7 \\ Cl \end{matrix} = C_{15}H_{11}ON_2ClS$.

Flache, durchsichtige Nadeln, F. 115—117° unter Gasentw. Mit wss. Pikrinsäure ein hellgelbes *Pikrat*, das durch h. W. hydrolysiert wird. Das *Anlagerungsprod.* geht beim Erhitzen auf 110—130° in *Isobutyrylthioharnstoff* über. Perlmutterartige Blättchen, F. 111—112°. Acetylchlorid wirkte darauf nicht ein, ebensowenig wie Isobutyrylchlorid auf Acetylthiocarbamid. — V. Acetylthiocarbamid unter Rückfluß mit Benzoylchlorid bei Ggw. von Eg. in einem Bade mit der Temp. 130—150° erhitzt, ergab eine feste Substanz, aus der sich mit Chlf. eine krystallinische gelbe Substanz extrahieren ließ, wahrscheinlich *Acetylbenzoylthiocarbamid*, F. 105°. Aus Benzoylthioharnstoff und Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wurde nur Benzoesäure und Diacetylthioharnstoff erhalten. — VI. Eine Lsg. von Pikrinsäure in Essigsäureanhydrid verwandelt Thiocarbamid in einigen Stunden in *Thiocarbamid-acetylpikrat*, F. 120°.

— VII. $(H_2N)_2 > C : S < \begin{matrix} COCH_2Cl \\ Br \end{matrix} = C_3H_5OH_2ClBrS$. Aus den Komponenten in Eg.-Lsg. Rosetten weißer Prismen, F. 110—112°. Gibt ein hellgelbes *Pikrat*. Bei Ggw. von trockenem Aceton verliert die Verbindung HBr und geht in Isohydantoinchlorhydrat über. — VIII. $CSN_2H_3 \cdot CH_2C_6H_5, CH_3COCl = C_{10}H_{13}ON_2ClS$. Zu Benzyl- ψ -thiocarbamid ein großer Überschuß von CH_3COCl zugeben; beim Abkühlen Rosetten von dünnen Nadeln, F. 140—142° unter Zersetzung. Daraus die *Monoacetylbase* mit $CaCO_3$. $H_2N \cdot C : N \cdot COCH_3 \cdot S \cdot CH_2C_6H_5 = C_{10}H_{12}ON_2S$, F. 125°. Ausbeute schlecht. Dieselbe Base aus Acetylthiocarbamid und Benzylchlorid sinterte bei 125° und schm. bei 128°. (Journ. Chem. Soc. London 117. 720—28. Juni [20/5.] Cork, Univ. College. Chem. Department.) SONN.

Arthur George Perkin, *Einige Eigenschaften des Benzanthrone*. *Benzanthron* gibt mit Metallsalzen ohne Zusatz von Mineralsäuren swl. Doppelsalze; *Oxybenzanthron* liefern auch swl. Oxoniumsalze. Sie zerfallen mit W. vollständig. Aus *2-Oxyanthrachinon* und aus *Alizarin* hat Vf. die entsprechenden *Oxybenzanthron* dargestellt, denen er die Formen I. und II. zuerteilt. Da das *Benzalizarin* (II.) sich färberisch ähnlich verhält wie Alizarin selbst, scheint Vf. die p-Chinonformel (III.) des Alizarins richtiger als die früher vorgeschlagene o-Chinonstruktur.



Experimentelles. $(C_{17}H_{10}O)_2HFeCl_4$. Benzanthron (0,5 g) in Eg. (20 ccm) + $FeCl_3$ (0,5 g) in wenig Eg. Rote Nadeln. Bei 100° getrocknet. — $(C_{17}H_{10}O)_2SnCl_4$. Hellrote Nadeln. — $(C_{17}H_{10}O)_2H_2PtCl_6$. Ziegelroter, gelbkrySTALLINISCHER Nd. — *Oxybenzanthron* (I). Sulfat, $C_{17}H_{10}O_2, H_2SO_4$. Acetylverb. von I. in sd. Eg. mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt. Scharlachrote Nadeln. — Mit Halogenwasserstoffen keine Oxoniumsalze. — *Methoxybenzanthron*, $C_{18}H_{12}O_2$. *Oxybenzanthron* in CH_3OH , dazu Methylsulfat und methylalkoh. KOH. Aus A. u. dann aus Bzl. krystallisiert; feine, gelbe Nadeln. F. 198—199°. — Sulfat, $C_{18}H_{12}O_2, H_2SO_4$. Feine, scharlachrote Nadeln. Hydrobromid und Hydrochlorid. Rote Nadeln. Unbeständig bei

100°. — *Ferridoppelsalz*, $(C_{18}H_{12}O_2)_2HFeCl_4$. Feine, rote Nadeln. — $(C_{16}H_{12}O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Scharlachrot. [Die Darst. von diesen Oxoniumsalzen ohne Anwendung von Mineralsäure wurde auch bei *Xanthon-* u. *Flavonderivaten* erprobt: *Euxanthondiäthyläther-Platinchlorid*, $(C_{17}H_{16}O_4)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene, glänzende, flache Nadeln oder Blättchen. — $(C_{17}H_{16}O_4)HFeCl_4$. Lange, orangegelbe Nadeln. — *Apigenintriäthyläther-Ferrichlorid*, $(C_{21}H_{22}O_5)_2HFeCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $(C_{21}H_{22}O_5)_2H_2PtCl_6$. Kleine, orangegelbe Nadeln. — *Luteolintetraäthyl-Platinchlorid*, $(C_{25}H_{26}O_6)_2H_2PtCl_6$. Falls zuerst amorph, wird es bei kurzem Kochen krystallinisch. — *Myricetintetraäthyläther-Platinchlorid*, $(C_{27}H_{34}O_6)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Glänzende, orangefarbene, rechteckige Platten. — Die Ferridoppelsalze von Luteolintetraäthyläther und Myricetinhexaäthyläther sind in Eg. etwas l.; sie ließen sich nicht rein gewinnen.] — *m-Methoxyanthrachinon-o-carbonsäure*. Methoxybenzanthron in Eg. + CrO_3 . Farblose, haarfeine Nadeln; sie sintern von 265° an, schm. bei 274–275° unter Gasentw. — *Benzalizarin* (II). Aus Alizarinanthranol, Glycerin und H_2SO_4 . Das schwarze, harzige Pulver mit A. extrahiert, die alkoh. Lsg. eingeengt, in Ä. gegossen. Die klare Lsg. abgegossen, mit W. gewaschen und zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Ä. verrieben, dann mit sd. Essigsäureanhydrid behandelt und schließlich mit A. verd. Durch Hydrolyse die freie Verb.: Kleine, orangefarbene Platten oder Blättchen aus A. F. 309–310° unter Zers. Swl. in A. Dem Alizarin in vielen Eigenschaften ähnlich. — *Dimethylbenzalizarin*, $C_{17}H_8O \cdot (OCH_3)_2$. Mit CH_3J und methylalkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus Aceton. F. 139 bis 141°. — *Sulfat*. Scharlachrote Nadeln. — *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{18}H_{14}O_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Aus Eg. in kleinen, roten, glänzenden Prismen. — *Ferrichloriddoppelsalz*, $(C_{18}H_{14}O_3)_2HFeCl_4$. Glänzende, rote Nadeln. — *Anthrachinon-1-carbonsäure*. 2 g Benzanthron in 20 ccm sd. Eg. im Laufe von 3 Stdn. mit einer Lsg. von 10 g käuf. CrO_3 in 20 ccm 50% Essigsäure versetzt. Beim Verdünnen mit W. Abscheidung von Krystallen; Mutterlauge zur Trockne verdampft und der Rückstand mit W. extrahiert. Das in der M. noch enthaltene Chrom durch Behandlung mit H_2SO_4 bei 100° u. Ausfällen mit W. entfernt. Aus verd. NH_4OH umgefällt. Fast farblose Nadeln. F. 286–288°. Umkrystallisiert durch Lösen in der 10-fachen Menge HNO_3 (1,42) und Verdünnen mit etwas W. F. 291–292°. — Notiz über ein Prod. bei der trocknen Dest. von anthrachinon- β -sulfosaurem Na (vgl. A. G. und W. H. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 47. 679; C. 85. 729). Die Verb. $C_{28}H_{14}O_6$ (a. a. O.) enthält S; sie stellt ein *Thiodianthrachinon* von der Zus. $C_{28}H_{14}O_4S$ (= $(C_{14}H_7O_2)_2S$) dar. Seine Oxydationsprodd. haben die Zus. $C_{28}H_{14}O_5S$ und $C_{28}H_{14}O_6S$. Das Thiodianthrachinon ähnelt der Verb., die aus 2-Chloranthrachinon und 2-Mercaptoanthrachinon erhalten wurde. (D.R.P. 274357; C. 1914. I. 2126.) (Journ. Chem. Soc. London 117. 696–708. [4/5.] Leeds, Univ. Clothworkers Research Lab.)

SONN.

Ch. Dhéré und A. Burdel, Untersuchungen über Hämocyanin. IV. Mitteilung. (Vgl. DHÉRE u. SCHNEIDER, C. r. soc. de biologie 82. 1041; C. 1920. I. 177.) Im Blut von Mollusken und Crustaceen findet sich Hämocyanin, bei den letztgenannten außerdem ein rotes Pigment: *Tetroerythrin*. Fast alle früheren Beobachter haben angegeben, daß Hämocyanin kein Absorptionsband im sichtbaren Spektrum besitzt. Nur KRUKENBERG sah in der Gegend der D-Linie eine unscharf begrenzte Verdunkelung bei Helixblut. Vff. fanden mit einem FUESSschen Spektrographen u. Bogenlampe bei 50 mm Dicke bei krystallisiertem, in $\frac{1}{5}$ -n. NaCl gel. Hämocyanin von *Helix pomatia* einen Streif zwischen 575 u. 533, an den sich die Verdunkelung anschließt, um bei 461 vollkommen zu sein. In $\frac{1}{100}$ -n. Sodalsg. sieht man bei 22,5 mm Dicke ein scharfes Band von 610–522, es findet sich bei 32,5 mm Dicke noch scharf von der Verdunklung im Rot und Blau abgesetzt. Im filtrierten Helixblut dagegen sieht man keinen deutlichen Streifen, sondern, wie die

früheren Autoren meist behaupteten, eine fortlaufende Verdunklung. Im Blut von *Sepia officinalis* (mit 23,7 mg Cu auf 100 ccm), das mit 2% NaF versetzt war, sieht man ein gut abgesetztes Band bei 30—40 mm Schichtdicke um 581 herum (612—550 bei 30 mm). Im Langustenblut findet sich der Streif von 572 bei 70 mm Dicke der Schicht, im Hummerblut bei Ggw. von Spuren Soda dasselbe. Spektroskopisch fanden Vff. im Krebsblut nach Entfernen von Tetroerythrin durch Schütteln mit Ä. bei 75 mm Dicke das gleiche Band. Somit ist es Vff. geglückt, die KRUKENBERGSche Angabe sicherzustellen. Man bedarf dazu aber möglichst klarer Lsgg., einer starken Lichtquelle und dicker Schichten. Das charakteristische Oxyhämocyaninband liegt demnach bei λ 571—581 μ bei alkal. Rkk. Die verschiedenen Tiere zeigen innerhalb dieser Grenzen geringe Differenzen. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 18. 685—701. Fribourg [Suisse], Univ., Lab. de physiol.)

FRANZ MÜLLER.*

George E. Holm und Ross Aiken Gortner, *Über die Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins. IV. Hydrolyse bei Gegenwart von Aldehyden. III. Vergleich der Hydrolyse von Fibrin und Gelatine in Gegenwart verschiedener Aldehyde.* (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2477; C. 1918. I. 553.) Die Spaltungen wurden in Ggw. von Formaldehyd, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Butyr- u. Isobutyraldehyd ausgeführt. Während die Ergebnisse mit Formaldehyd den früheren (l. c.) entsprachen, lieferte die Spaltung bei Ggw. von Benzaldehyd in steigenden Mengen schnell zu einem Maximum ansteigende Mengen in Säure unl. Humins, zweifellos infolge Ggw. von Tryptophan und Tyrosin, da die Vermehrung des unl. Humins nahezu der Summe von unl. und l. Humin im Falle des Formaldehyds entspricht. NH_3 - und l. Huminfraktion werden dabei nicht wesentlich geändert. — Butyr- und Isobutyraldehyd wirken ähnlich wie Benzaldehyd, doch scheint der erste leicht zu polymerisieren (?) u. damit vielleicht zur Adsorption u. Occlusion von N-Verbb. zu führen. Acetaldehyd polymerisiert (?) in saurer Lsg. zu leicht, um zuverlässige Ergebnisse zu liefern.

Der Gesamtamino-N des Filtrats vom l. Humin fällt rasch bei Zusatz steigender Mengen von Formaldehyd, wahrscheinlich infolge B. von Methylenbindungen; bei Ggw. von Benz-, Butyr- u. Isobutyraldehyd werden die Amino-N-Werte höchstens wenig mehr vermindert, als der Zunahme der Humine entspricht. — Vff. sehen in den Ergebnissen eine Bestätigung der Ansicht, daß die B. des schwarzen, in Säure unl. Humins in n. Eiweißhydrolysat von der Ggw. von Tryptophan im Eiweißmolekül abhängt, während die anderen bekannten Aminosäuren nur unbedeutend zur Erhöhung des N in der Huminfraktion durch Adsorption oder Occlusion beitragen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 632—40. März 1920. [29/12. 1919.] St. Paul [Minn.] Minnesota Agric. Exp. Station.)

SPiegel.

Ross Aiken Gortner und George E. Holm, *Über die Herkunft des bei der Säurehydrolyse der Eiweißkörper gebildeten Humins. Teil V.* (Teil IV. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 632; vorst. Ref.) Zur weiteren Unters. der Natur der Huminbildung wurden fünfzehn reine Aminosäuren in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt und mit 20%ig. HCl mit und ohne Formaldehyd gekocht. Aus den Ergebnissen folgt, daß das schwarze unl. Humin aus Tryptophan gebildet wird, das in Ggw. von Formaldehyd gebildete „lösliche Humin“ aus Tyrosin. Über die Natur des „Phosphorwolframsäure“-Humins konnte nichts ermittelt werden. Cystin wird unter den Versuchsbedingungen nicht leicht entaminiert. Sind Tryptophan und Formaldehyd in den zur maximalen B. von „unl. Humin“ notwendigen Mengen vorhanden, so tritt weniger Entaminierung ein, gemessen durch die B. von NH_3 , als wenn eins von beiden in dem Hydrolysat fehlt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 821—27. April. [12/1.] St. Paul, Minnesota Agricult. Exp. Stat.) STEINHORST.

Arthur Pellizza, *Über Albumine und ihre Verbindungen mit Schwefel, die*
II. 3.

therapeutische Anwendung finden können. Die eigentlichen Albumine verbinden sich in Ggw. von Alkali in der Kälte leicht mit CS_2 zu Körpern, die weniger ll. in Alkali sind u. nur noch teilweise die Rkk. der Albumine zeigen. Ihr S-Gehalt ist ungefähr der 2,6-fache der unbehandelten Albumine. Die S-Verbb. liefern nach der peptischen Verdauung noch S-reiche Peptone. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 85. 295—96. Nov.-Dez. 1919.)

SÜVERN.

Ross Aiken Gortner, *Die Goldzahlen von Protalbin- und Lysalbinsäure.* Best. der Goldzahlen beider Säuren lieferte die Werte 0,15—0,20 für Protalbinsäure und 0,10—0,125 für Lysalbinsäure, ungefähr gleich demjenigen von Gummi arabicum u. nur ca. $\frac{1}{10}$ von dem der Gelatine. Danach scheint der Schutzwert jener Säuren für Kolloide erheblich überschätzt zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 595—97. März 1920. [29/12. 1919.] St. Paul [Minn.], Minnesota Agric. Exp. Station.)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Arthur Willis Barton, *Die lipolytische Wirksamkeit der Castor- und Sojabohne.* Die Lipasen wurden in ihrer Wirksamkeit in wss. Medium mit saurer Rk. und in der Einw. auf Schmalz, Olivenöl u. Äthylbutyrat verglichen. Bei Anwendung der beiden ersten Substrate ergab sich, daß eine direkte Titration der freigemachten Säuren in wss. Mischung mit wss. Lauge nicht statthaft ist, vielmehr so viel A. und Ä. zugesetzt werden müssen, daß eine völlige Lag. eintritt. Die Wrkg. der Castorlipase war intensiver, als diejenige der Sojalipase, beide zeigten gleiches Verhalten bzgl. der Anhängigkeit der Wrkg. der Aciditätsstufe des Mediums ohne Rücksicht auf die Art des Substrates. Gegen Schmalz u. Olivenöl sind die Wrkkg. gleich bei den verschiedenen Säuregraden, gegen Äthylbutyrat ist die Wirksamkeit geringer und der Aciditätsbereich, in dem Wrkg. statthat, viel höher und begrenzter. Es wird daraus geschlossen, daß die Bohnen mehr als eine Lipase enthalten, beide die gleichen, aber in verschiedener Menge. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 620—32. März 1920. [29/9. 1919.] Chicago [Ill.], Northwestern Univ. Med. School, Dep. of Chem.)

SPIEGEL.

Ichiro Otsuka, *Über den Abbau einiger Polypeptide durch Bakterien.* IV. Mitteilung. *Untersuchungen mit abgetöteten Bakterien und Kulturfiltraten.* (III. Mitt. vgl. Biochem. Ztschr. 47. 472; C. 1913. I. 643.) Die durch Toluol abgetöteten, unfiltrierten Kulturen von *Staphylococcus pyogenes aureus*, *Prodigiosus* und nicht verflüssigendem *Bact. coli commune* vermögen Dipeptide (Glycyl-l-tyrosin, Glycyl-tryptophan) innerhalb 24 Stunden abzubauen, die durch Chamberlandtonkerzen filtrierten Kulturen aber nicht. Dagegen behalten diese Filtrate unverändert die Fähigkeit, Gelatine und erstarrtes Blutserum zu verflüssigen, so daß es gelingt, das Dipeptid abbauende und das verflüssigende Enzym durch die Chamberlandfiltration getrennt nachzuweisen. — Pankreassaft und Trypsin behielten nach Chamberlandfiltration ihre Wrkg. unverändert, *Erepsin* verliert sie, so daß demnach die die Chamberlandkerze passierenden Bakterienenzyme als *erepsinartig* anzusehen sind. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto I. 199—214. 1916. [4/12. 1915.] Kioto, Med. Univ. Klinik. Sep. v. Vf.)

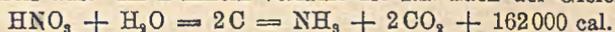
ARON.

Robert M. Salter und T. C. McIlvaine, *Wirkung der Reaktion der Nährlösung auf die Keimung der Samen und das Wachstum der Sämlinge.* Es wurden Weizen, Mais, Sojabohnen u. Alfalfa, sowie roter Klee geprüft in einer Reihe von Nährlsgg., die hinsichtlich ihrer Zus. und osmotischer Konz. soweit als möglich konstant blieben, und deren Rk. wechselte von 1×10^{-2} bis 1×10^{-8} oder $2P_H$ bis SP_H nach SÖRENSEN. Die verwendeten beiden Nährlsgg. bestanden aus (die Zahlen bedeuten die volummolekulare Konz.): A.: K_2HPO_4 0,0180, NaNO_3 0,0100

CaCl₂ 0,0025, MgSO₄ 0,0025, NaOH 0 bis 0,0100, Citronensäure 0 bis 0,0100; ferner B: K₂SO₄ 0,0040, KNO₃ 0,0100, CaCl₂ 0,0025, MgSO₄ 0,0025, H₃PO₄ 0,0180, NaOH 0 bis 0,0360. Zu je 500 ccm einer Nährlsg. wurden 5 Tropfen Fernphosphatlgg., enthaltend 0,25 g FePO₄ in 100 ccm, gefügt. Citronensäure erwies sich bei den Verss. als ungeeignet wegen Förderung des Bakterienwachstums, das schnelle Wechsel in der Rk. und im Nitratgehalte verursacht. Das Ergebnis der Verss. ist, daß die für die Keimung und das Wachstum der Sämlinge der untersuchten fünf Pflanzen günstigste Rk. wahrscheinlich zwischen 7,71 P_H und 2,96 P_H liegt, u. daß eine schwach saure Rk. sehr vorteilhaft in allen Fällen ist. (Journ. Agricult. Research 19. 73—95. 15/4. West Virginia Agric. Expt. Station.) RÜHLE.

G. E. Briggs, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Respiration. XIII. Die Entwicklung der photosynthetischen Aktivität während der Keimung.* Die Photosynthese wird in einer H₂-Atmosphäre unter Zusatz von CO₂ an der Menge des durch die Atmung des Blattes gebildeten O₂ gemessen. Best. kleinster Mengen O₂ in dem Gasgemisch mittels Pd-Schwarz und der infolge B. von H₂O eintretenden Red. des Gasvolumens; das Volumen des H₂O kann vernachlässigt werden. — Junge Blätter haben keine photosynthetische Aktivität; diese beginnt erst nach rasch fortschreitender Entw. eines internen Faktors. Das Chlorophyll ist hierbei nicht wirksam; denn es bestehen keine Beziehungen der photosynthetischen Aktivität zur Menge des vorhandenen Chlorophylls. Die photochemische Synthese kann nicht allein auf dem Chlorophyll beruhen. (Proc. Royal Soc. London 91. Serie B. 249—68. 1/6. [29/3.] Cambridge, Univ.) ARON.

Otto Warburg, *Über die Reduktion der Salpetersäure in grünen Zellen.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 103. 188; C. 1920. III. 15.) Die Verss., die Red. der HNO₃ mit der Grünalge *Chlorella vulgaris Beyerink.* durch Darbietung konz. Nitratlsgg. zu beschleunigen, führten zu keinem Resultat; dagegen fanden sich Anzeichen der Beschleunigung in verd. Lsgg. freier HNO₃. In einem Säurenitratgemisch (1/100-n. HNO₃, 1/10-n. Nitrat), in dem die Konz. der undissoziierten HNO₃ neunmal so groß ist, macht die Red. der HNO₃ im Dunkeln 50%, bei Bestrahlung 150% des Gesamtstoffwechsels aus. Im Dunkeln verläuft die Rk. nach der Gleichung:



Bei der Bestrahlung tritt die Kohlensäureassimilation hinzu, die sich aber durch Narkotica ausschalten läßt. (Naturwissenschaften 8. 594—96. 23/7. [28/5.]* Berlin-Dahlem.) JUNG.

Charlotte Elliott, *Hofrost des Hafers.* Diese als „Hofrost“ (Halo-blight) bekannte Krankheit des Hafers ist eingehend untersucht und der Erreger, der als *Bacterium coronofaciens* n. sp. bezeichnet wird, nach Eigenschaften und Wirksamkeit geprüft worden. Die Krankheit bleibt auf Hafer und Roggen beschränkt; bei künstlichem Überimpfen des Erregers auf Weizen, Roggen und Gerste hat er sich dafür als schwach pathogen erwiesen. Wenn die Krankheit nicht zu schwer auftritt, zeigen die Spielarten des Hafers Unterschiede in der Empfänglichkeit gegen diese Krankheit. Durch Behandlung der Samen mit Formalin konnte die Krankheit wohl geschwächt, aber nicht verhindert werden; dies geschah erst durch 30-stdg. Erwärmen bei 100°. Zahlreiche Abbildungen veranschaulichen die Beschreibung. (Journ. Agricult. Research 19. 139—72. 15/5. Lab. of Plant Pathology, Bureau of Plant Industry, U.S. Dept. of Agric.) RÜHLE.

C. A. H. von Wolzogen-Kühr, *Die saure Stecklingsfäule des Zuckerrohrs.* Die im Erdboden ausgelegten Zuckerrohrstecklinge faulen schnell, je nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften unter dem Einfluß verschiedener Bakterien, Hefe- oder Schimmelpilze. Ungünstig wirkt die saure Fäulnis, die u. a. durch ungünstige Wasserverhältnisse oder Ggw. von Cl, H₂S, Nitriten oder Butter-säure begünstigt wird. Häufig ist die schädliche Essigsäuregärung, auch Milch-

säure- u. Buttersäuregärung ist beobachtet. Der junge Keim wird hierbei durch die Stoffwechselprodd. der auf den abgestorbenen Stengelteilchen vorkommenden Lebewesen geschädigt. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1920. 703—56. 23/7. Pasoeran, Untersuchungsstat. für die Java-Zuckerind. Sep. v. Vf.) HARTOGH.

M. J. Blish, *Wirkung des Frostes auf die Zusammensetzung unreifen Weizens.* Die Zus. des unreifen Kornes wie des daraus vermahlenden Mehles wird durch Frost beeinträchtigt; es nimmt dadurch der Gehalt an Nichtprotein-N, an reduzierenden Zuckern und an sauer reagierenden Bestandteilen gegenüber gesundem Weizen zu. Der Nichtprotein-N gefrorenen Weizens besteht zu einem erheblich höheren Prozentsatz aus α -Amino-N als der des gesunden Weizens. (Journ. Agricult. Research 19. 181—88. 15/5. Montana Agric. Expt. Station.) RÜHLE.

J. Holker, *Methoden der Anaerobenzüchtung.* Die Kulturschalen oder Röhrchen kommen in einen mit Manometer versehenen Rezipienten, der abwechselnd leer gepumpt u. mit Leuchtgas gefüllt, zuletzt nach Evakuierung abgesperrt wird. (Journ. of pathol. and bacteriol. 23. 192—95. Manchester, Univ., Dep. of pathol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 147. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

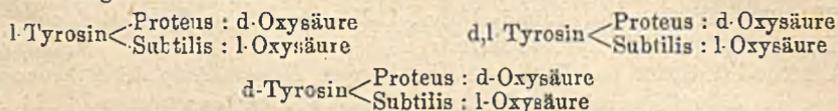
Toku Iwao, *Über eine neue kulturelle vitale Färbung von Bakterien.* Durch Zusatz von 0,3 g eosinsaurem Methylenblau (GRÜBLER) zu 1 l mit Na_2CO_3 alkalisch gemachten Agars wird ein Nährboden bereitet, der sich besonders zur vitalen Färbung der Bakterien der Typhuscoligruppe eignet. Bei den nicht sporenbildenden Bakterien dieser Gruppe sieht man Polkörner und auch Chromatinkugeln. Staphylococcus pyogenes aureus zeigt Chromatinkörper, bei Milzbrandbacillen sind beide Polen intensiv violett gefärbt. — Der gefärbte Nährboden wurde zur bakteriologischen Diagnose aus den Stuhlentleerungen Typhuskranker verwandt. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 251—61. 1916. [9/12. 1915.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Kinsaburo Hirai, *Über die Tyrosolbildung aus l-Tyrosin durch Bakterien.* Durch Einw. eines aus dem Kote eines Brustk Kindes isolierten Stammes von *Bact. lactis aerogenes* konnte aus Tyrosin Tyrosol (als Dibenzoat isoliert) erhalten werden, jedoch nur in Menge von 3,5% des angewandten Tyrosins. Bei Einw. des gleichen und eines anderen Stammes von *Bact. lactis aerogenes* auf salzsaures Tyramin konnte keine sichere Tyrosolbildung nachgewiesen werden. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 2. 425—32. 1918. [17/11. 1917.] Kioto, Med. Univ. Klinik. Tokio, SASAKI-Lab. Sep. v. Vf.) ARON.

Takaoki Sasaki, *Über die biochemische Umwandlung der primären Eiweißabbauprodukte durch Bakterien. II. Ein optisch differenter Abbau des l-Tyrosins durch Proteus, bezw. Subtilis.* (I. Mitt. vgl. Biochem. Ztschr. 59. 429; C. 1914. I. 1207.) Aus faulendem Pankreasbrei isolierte Proteusbacillen bilden aus l-Tyrosin *d-p-Oxyphenylmilchsäure*, Heubacillen (*Subtilis*) dagegen *l-p-Oxyphenylmilchsäure*. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 103—13. 1916. [4/12. 1915.] Kioto, Mediz. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Midori Tsudji, *Über die asymmetrische Spaltung des racemischen Tyrosins durch Bacillus proteus vulgaris und Bacillus subtilis. (Zugleich eine biologische Darstellungsmethode des d-Tyrosins.)* (Vgl. SASAKI, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 103; vorst. Ref.) Bei Einw. von *Bac. proteus vulg.* auf *d,l-Tyrosin* (dargestellt durch 7 Stdn. langes Kochen von l-Tyrosin aus Seide, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bei 170°) in einer Nährlsg. wurde zu 60—75% der Theorie *d-Tyrosin* erhalten. Als Zersetzungsp. wurden nachgewiesen: *d,p-Oxyphenylmilchsäure*, *p-Oxyphenylpropionsäure* und *p-Oxyphenyläthylamin*. Die Spaltung des *d,l-Tyrosins* durch *Subtilis* verlief unvollständig, als Abbauprod. wurde *l,p-Oxyphenylmilchsäure* nachgewiesen. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 439—48. 1917. [3/7. 1916.] Kioto, Mediz. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Midori Tsudji, *Über den bakteriellen Abbau von d-Tyrosin, mit besonderer Berücksichtigung des stereochemischen Verhaltens der Abbauprodukte.* d-Tyrosin lieferte bei der Spaltung durch *Proteus d,p-Oxyphenylmilchsäure*, durch *Subtilis l,p-Oxyphenylmilchsäure*. Da auch d-Tyrosin von diesen Organismen gut verbraucht werden kann, handelt es sich bei der asymm. Spaltung des d,l-Tyrosins (vgl. TSUDJI, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 439; vorst. Ref.) nur um eine zeitlich verschiedene Spaltung beider Komponenten der Racemverb. Für den bakteriellen Abbau ergibt sich folgendes Schema:



(Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 2. 115—23. 1918. [16/9. 1916.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Hajime Amatsu und Midori Tsudji, *Über den Abbau von d,l-Phenylalanin durch Bacillus proteus und Bacillus subtilis.* (Vgl. SASAKI, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 103ff.; vorst. Ref.) Als Abbauprod. des d,l-Phenylalanins durch beide Bacillen wurde *Phenylmilchsäure* und *Phenyläthylamin* erhalten. Wurde als Nährlg. *Hendersonsches Phosphatgemisch* verwandt, entstand hauptsächlich die Oxysäure und ganz wenig Amin, wurden aber anstatt der Phosphatsalze Milchzucker und Uranylphosphat in der Nährlg. genommen, so entstand nur das Amin, während keine Oxysäure zu finden war. Die durch *Proteus* gebildete Phenylmilchsäure war rechtsdrehend, die durch *Subtilis* gebildete linksdrehend. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 2. 447—57. 1918. [1/2. 1918.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Kinsaburo Hirai, *Über die Bildung der d-β-Imidazolylmilchsäure aus l-Histidin durch Bakterien.* (Vgl. SASAKI, Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 103ff.; vorst. Referat.) Durch Einw. von *Proteus vulgaris* auf 10 g salzsaures Histidin in einer eiweißfreien Nährlg. mit *HENDERSONS*chem Phosphatgemisch wurde 1,1 g d-β-Imidazolylmilchsäure gewonnen, $[\alpha]_D^{20} = +33,7$, F. 196° (unkorr.). (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 3. 1—5. 1919. [2/7. 1918.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Tokio, SASAKI-Lab.) ARON.

W. J. Logie, *Über die Synthese von Tryptophan durch gewisse Bakterien und über das Wesen der Indolbildung.* *B. coli* und *B. FRIEDLÄNDER* bilden in der *USCHINSKY*schen Nährlg. Tryptophan, welches sich im Sediment der ausgeschleuderten Kulturen nachweisen läßt; dieses Tryptophan kann nur durch Synthese von Verb. mit offener Kette (*Ammoniumlactat u. asparaginsaurem Na*) zu Kohlenstoffringen entstanden sein, eine Synthese, durch welche die Bakterien ihren vegetabilischen Charakter dokumentieren. In der von Bakterien befreiten *USCHINSKY*schen Lsg. konnte nie Indol nachgewiesen werden, woraus sich die Frage nach dem Ursprung des freien Indols in anderen Nährsubstraten, z. B. Peptonwasser, ergibt. Es entsteht hier offenbar aus überschüssigem Tryptophan; wenn die betreffenden Mikroben, wie *B. coli*, infolge der Produktion eines besonderen Fermentes in-stande sind, die Alaninkette des Tryptophans abzuspalten u. zu ihrem Wachstum zu verwenden, so muß Indol frei werden. Offenbar ist aber dieser Prozeß reversibel, denn das *B. coli* kann auch bereits freies Indol wieder verbrauchen; dieser Fall tritt ein, wenn man die Wachstumsintensität der Kultur durch Zusatz von Glucose steigert. Das Auftreten von freiem Indol muß sonach nicht ausschließlich auf erhöhter Produktion dieses Stoffes beruhen, sondern kann auch auf verminderten Verbrauch desselben seitens der Mikroben zurückgeführt werden. Die Säuerung des Nährbodens hat mit dem Antagonismus zwischen Glucose und Indol nichts zu schaffen, da das Indol in Glucosebouillon nach beendeter Fermentation, also bei fortgeschrittener Acidität, wieder erscheint. Dem *B. typhi* fehlt das auf-

spaltende Ferment ebenso wie die Fähigkeit, vorhandenes Indol auszunutzen. (Journ. of pathol. and bacteriol. 23. 224—29. Glasgow, Univ., Pathol. dep.) DOERR.**

H. M. Jones, *Die Grenzwasserstoffionenkonzentration verschiedener Pneumococcusarten*. In 1%ig. Traubenzuckerbouillon mit anfänglichem $pH = 7,6$ ergaben vier Arten von Pneumococcus unter sich u. mit Streptococcus haemolyticus übereinstimmend als Endrk. $pH = 5,0-5,6$. Bei anfänglichem $pH = 7,0$ fanden sich dagegen bei geschwächtem Wachstum oft starke Differenzen der Endrkk., die durch Zusatz von 2% Blut wieder beseitigt werden können. (Journ. of infect. dis. 26. 435—40. Chicago, Illinois Univ., Coll. of med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 254—55. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Linwood G. Grace und Florence Highberger, *Säurebildung des Streptococcus viridans in Nährböden mit verschiedener Wasserstoffionenkonzentration*. Die Art wächst in Bouillonkulturen mit einer anfänglichen H⁺-Konz. von $pH = 6,4-8,0$. Bei geringerer Anfangs-H⁺-Konz. als 7,6 war das Wachstum (gemessen an der Säurebildung) gehemmt, bei einer solchen von 6,8 am raschesten. Zwischen reiner 1%ig. Traubenzuckerbouillon u. mit 5% Ascites versetzter 0,2%ig. Traubenzuckerbouillon bestand kein merklicher Unterschied. (Journ. of infect. dis. 26. 451—56. Cleveland [Ohio], Nat. dent. assoc. res. Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 255. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Bettinger und Delaval, *Wirkung der verschiedenen Säuren auf den Mucor*. Geprüft wurden HCl, H₂SO₄, Oxalsäure, Weinsäure, H₃PO₄, Bernsteinsäure, Essigsäure. Je dissoziierter diese Säuren sind, um so schneller geht die Verflüssigung der Stärke vor sich. Die nur durch Diastase verflüssigte Reismaische ist nicht für den Mucor geeignet, wenn sie nicht schwach angesäuert wird. Die untersuchten Säuren begünstigen in verd. Zustände die Entw. des Mucor, hemmen sie dagegen mit zunehmender Konz. Die vom Mucor gewöhnlich abgeschiedenen Säuren sind bei gleicher Dissoziation viel schädlicher als die untersuchten Säuren. Bei großer Verdünnung begünstigen sie auch die Entw. des Mucor, die bei zunehmender Konz. der Säure durch ein Maximum geht und dann äußerst schnell abnimmt (vgl. Vft., Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 35. 114; C. 1920. I. 177.) (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 37. 254—61. Januar.) RÜHLE.

J. J. Willaman, *Die Funktion von Vitaminen im Stoffwechsel von Sclerotinia cinerea*. Sclerotinia cinerea, der Pilz der Braunfäule von Pflaumen u. Pfirsichen, kann auf einem Nährboden aus Zucker, Salzen u. Asparagin nicht gedeihen. Sobald aber geringe Mengen der Abkochungen von Pflanzen, besonders von Pflaumen und Pfirsichen, dem Nährboden zugefügt werden, tritt Wachstum ein. Es ließ sich zeigen, daß der hierdurch eingeführte Faktor keinen mineralischen, N- oder Energieanforderungen entspricht, sondern Vitamincharakter hat. Durch mittels Adsorption an Fullererde erhaltene Vitaminpräparate aus zahlreichen und verschiedenartigen tierischen und pflanzlichen Quellen konnte das Wachstum von Sclerotinia gefördert werden, durch einige wenige auch die Vermehrung. Es scheint, daß der vermehrende Faktor durch Fullererde leichter in alkoh. Lsg., der vegetative leichter in wss. Lsg. adsorbiert wird. Die übrigen Bestandteile des Nährbodens scheinen die Wirksamkeit dieser beiden Faktoren wohl quantitativ, aber nicht qualitativ zu beeinflussen. Scheint damit das V. von zwei verschiedenen Vitaminen für Sclerotinia möglich, so machen andere Beobachtungen wahrscheinlich, daß Vermehrungs- und Wachstumsförderung doch nur Funktionen desselben Vitamins sind u. bedingt sind durch den Einfluß auf die Atmung. Das Sclerotinia-vitamin ist vielleicht identisch mit dem wasserl. Faktor B der höheren Tiere. (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 549—85. März 1920. [6/10. 1919.] St. Paul [Minnesota], Univ. of Minnesota, Div. of Agric. Biochem.) SPIEGEL.

G. G. De Bord, R. B. Edmondson and Charles Thom, *Zusammenfassung*

der Resultate des Chemischen Untersuchungsamtes über die Vergiftungen durch reife Oliven. Von 618 bakteriologisch untersuchten Olivenproben konnte in 7 Fällen *Bac. botulinus* isoliert werden. Ein stark giftiges Toxin wurde ebenfalls nachgewiesen. Alle Proben, die *Bac. botulinus* enthielten, zeigten einen deutlichen widerlichen Geruch, besonders deutlich unmittelbar nach der Öffnung des betreffenden Gefäßes, das zur Konservierung gedient hat. Ferner konnten Bacillen der Coligruppe nachgewiesen werden. Bei der Prophylaxe ist eine genügende Sterilisation bei der Konservierung u. Verhütung der Infektion nach Öffnung der sterilisierten Gefäße besonders wichtig. (Journ. of the Americ. med. assoc. 74. 1220 bis 1221.)

JOACHIMOGLU.**

3. Tierchemie.

Ludwig Freund, *Das Insektenwachs*. Besprechung der verschiedenen Insektenwachse, wie Bienenwachs, Geddahwachs, Mozadawachs, Andaguiewachs, Propolis, Pelahwachs usw., hinsichtlich ihrer Herkunft und Zus. (Prometheus 31. 330—33. 17/7. Prag.)

PFLÜCKE.

L. Stern und E. Rothlin, *Wirkung von Milzextrakten auf glattmuskelige Organe*. Darstellung und Natur des wirksamen Bestandteiles. In einer früheren Arbeit (Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. 18. 441) haben Vff. gezeigt, daß die Auszüge der verschiedensten Organe u. Gewebe den Tonus glatter Muskulatur steigern, und daß diese Wrkg. bei Auszügen der Milz am stärksten ausgesprochen ist. In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, das wirksame Prinzip des Milzextraktes zu isolieren. Es wurden die Milzen von Rindern und Pferden verwendet. Es war nicht möglich, die Organe vor der Verarbeitung vom Blut zu befreien; die darin enthaltenen spezifischen Vasoconstrictine können jedoch vernachlässigt werden, einmal, weil ihre Wrkg. im Vergleich zu der des Milzextraktes sehr gering ist, und dann, weil sie bei der zur Darst. des wirksamen Stoffes führenden Behandlung sicher zerstört werden. — Möglichst frisches Material wird von Fett und Bindegewebe befreit und zu einem Brei zerrieben. Dieser wird mit 2—3 Raumteilen Leitungswasser verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert, erhitzt und etwa $\frac{1}{2}$ Stde. kochend erhalten. Nach Filtration wird wieder zum Sieden erhitzt und mit so viel Essigsäure u. Kochsalz versetzt, bis auf weiteren Zusatz der Nd. nicht mehr zunimmt. Nach erneuter Filtration wird die Fl. auf dem Wasserbad, an der Luft oder unter vermindertem Druck, auf etwa $\frac{1}{10}$ eingedampft, ein entstehender Nd. (wirkungslos) durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt. Der durch Eindampfen zur Trockene erhaltene Rückstand wird gepulvert und im Exsiccator über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ aufbewahrt. Dieses Pulver ist leicht löslich in Wasser und scheint ungefähr die ganze Menge der im Ausgangsmaterial enthaltenen tonussteigernden Substanz zu enthalten; die Ausbeute an diesem Präparat beträgt 25 bis 30 g aus 1 kg Milz. Die Haltbarkeit ist sehr gut: eine Probe hat sich bis jetzt über 2 Jahre ohne Einbuße an Wirksamkeit gehalten. Durch 1—2-tägige Extraktion im Soxhletapparat mit Ä. wird die Wirksamkeit des Pulvers nicht verringert, sondern sogar häufig vermehrt. [Der Ätherextrakt wurde ebenfalls auf seine Wrkg. gegen glatte Muskulatur geprüft: die nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende trockene, stark saure (flüchtige Fettsäuren) M. wurde in W. aufgenommen, neutralisiert und durch Kochsalzzusatz in isotonische Lsg. gebracht. Diese Lsg. hatte eine tonusvermindernde Wrkgg., welche die tonussteigernde der Milzextrakte verringerte oder gänzlich aufhob; in einigen Fällen wurde durch die Behandlung mit dem Ätherextrakt die Erregbarkeit der Präparate, nicht nur gegen Milzextrakt, sondern auch gegen Adrenalin und Hypophysin völlig aufgehoben.] Das Pulver wird durch Trocknen an der Luft oder im Vakuum von der letzten Spur Ä. befreit und dann im Soxhletapparat so lange mit leicht angesäuertem Ä.

ausgezogen, bis der Hülseninhalt keine tonussteigernde Wrkg. mehr besitzt. Beim Abkühlen scheidet sich aus dem tiefbraunen Alkoholauszug eine farblose oder graue M. ab, die durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt wird; sie ist unwirksam. Durch Eindampfen der alkoh. Lsg. im Vakuum erhält man eine dunkelbraune, harzige, nahezu feste, sehr hygroskopische M., die etwa die ganze wirksame Substanz der Milz repräsentiert; Ausbeute 3 g auf 1 kg Milz. Eine kleine Menge unwirksamer Substanzen läßt sich dadurch entfernen, daß man das Harz in möglichst wenig sd. A. löst und abkühlen läßt: dabei scheidet sich ein graues Pulver ab, das unwirksam ist und abgetrennt werden kann. Der Alkoholextrakt ist ll. in h. A., etwas weniger in k., zl. in W. u. Salzlsgg., unl. in Chlf., Ä., Bzl., Toluol, Lg. usw. Die Biuretreaktion ist in den meisten Fällen positiv, aber schwach; die FEHLINGSche Probe ist immer negativ. Ndd. entstehen in der wss. Lsg. durch Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Sublimat, Bleiacetat und Pikrinsäure. Zu weiterer Reinigung ist der Weg über den Phosphorwolframsäurend. besonders geeignet; der in der angegebenen Weise dargestellte u. wiederholt mit Ä. gewaschene Alkoholextrakt wird in W. gel. und so lange mit Gerbsäure versetzt, bis ein starker Nd. entsteht; ein Überschuß an Gerbsäure ist zu vermeiden, weil der Nd. darin l. ist. Das Filtrat wird mit Baryt versetzt; dann wird wieder filtriert. Die klare Fl. wird mit CO_2 und etwas H_2SO_4 vom Baryt befreit; sie enthält noch den größten Teil der wirksamen Substanz. Nun wird fraktioniert mit Phosphorwolframsäure gefällt; die einzelnen Ndd. und Filtrate werden mit festem Baryt, dann mit CO_2 und etwas H_2SO_4 behandelt. Die klaren, schwach sauren Filtrate werden im Wasserbad unter vermindertem Druck eingedampft. Das Filtrat von der Phosphorwolframsäurefällung ist völlig wirkungslos; aus den Ndd. werden sehr wirksame Präparate erhalten (1 g so wirksam wie 800—1000 g Milz; Ausbeute nicht angegeben). Konz. von 1 : 300 000—1 : 500 000 sind an Gefäßstreifen und am ausgeschnittenen Uterus von deutlicher Wrkg. Der Mangel an Phosphorwolframsäure zwang dazu, nach einem anderen Fällungsmittel zu suchen; es konnte jedoch kein dem beschriebenen gleichwertiges Verf. gefunden werden. Mit HgCl_2 und Pikrinsäure hatten die Vff. sehr ungünstige Resultate; die wirksame Substanz scheint durch die Behandlung mit diesen Stoffen zerstört zu werden. Fraktionierte Fällung mit Tannin hatte ein verhältnismäßig günstiges Ergebnis; Einzelheiten werden nicht mitgeteilt. Durch Tierkohle werden Farbstoffe und andere Verunreinigungen in höherem Maße adsorbiert als die wirksame Substanz; ähnlich verhält sich Eisenhydroxyd. Die Methode wird nicht empfohlen, weil die Verluste recht groß sind. Besser scheint ein anderes Verf. zu sein, bei dem in der wss. Lsg. des Alkoholextrakts durch Phosphorsäure und Uranylacetat ein Nd. erzeugt wird, der störende Substanzen mitreißt, aber den tonussteigernden Stoff nicht beeinträchtigt. Verss., die wirksame Substanz aus soda- oder dicarbonatalkal. Lsg. mit Ä. auszuschütteln, sind ganz ergebnislos verlaufen. Mit Chlf. konnten weder durch Soxhletextraktion der sodaalkal. u. durch Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat getrockneten M., noch durch Ausschütteln aus der wss. Lsg. nennenswerte Mengen der wirksamen Substanz herausgeholt werden. Die Präparate sind im allgemeinen sehr haltbar. Wenn sie nicht in getrocknetem Zustand aufbewahrt werden können, müssen sie unbedingt vor bakterieller Zers. geschützt werden, wofür Zusätze von Toluol oder Chlf. besonders geeignet sind. Die wirksame Substanz ist kochbeständig, sofern die Rk. der Lsg. immer leicht sauer gehalten wird. Beim Veraschen geht die tonussteigernde Wrkg. völlig verloren. Gegen Säuren ist die Substanz wenig empfindlich; ein Präparat wurde mehrere Stunden lang mit 1%ig. HCl gekocht, ohne in seiner Wirksamkeit zu leiden. Dagegen geht die tonussteigernde Wrkg. nach kurzem Erhitzen mit 1%ig. Natronlauge völlig verloren; durch den Einfluß schwächerer Alkalien wird sie weitgehend

verringert. Durch Fermentwrkg. (Extrakte aus Pankreas, Magen- u. Darmschleimhaut) wird die wirksame Substanz nicht geschädigt, vorausgesetzt, daß die Rk. neutral oder sauer gehalten wird. Die bei der Zers. von Lsgg. auftretende Zerstörung ist auf das gebildete Ammoniak zurückzuführen. Es wird nachgewiesen, daß die wirksame Substanz, vorläufig als *Lienin* bezeichnet, in der Milz selbst gebildet werden muß. Ihre Wrkgg. erstrecken sich auf alle untersuchten glatten Muskeln, indem unabhängig von der Innervation der Tonus gesteigert wird. Die Wrkg. ist vielfach gleichsinnig mit der von Adrenalin. Gemische beider wirken meist stärker, als der einfachen Addition entspricht. An Organen, wo Adrenalin den Tonus herabsetzt, ist die Wrkg. beider entgegengesetzt. Lienin scheint unmittelbar an der Muskelzelle anzugreifen.

Obwohl die Wrkg. des Lienins völlig mit der von Histamin übereinstimmt, ist Identität beider unwahrscheinlich, da jenes nicht mit Chlf. aus sodaalkal. Lsg. extrahiert werden kann. Mit ziemlicher Sicherheit läßt sich aber sagen, daß Lienin ein Amin, wahrscheinlich aus der Klasse der biogenen Amine ist. Auf intravenöse Einspritzung von mit Phosphorwolframsäure gereinigten Präparaten steigt der Blutdruck rasch, in nicht sehr hohem Grade, aber ziemlich andauernd. Wiederholte Einspritzungen wurden von den Versuchstieren gut überstanden. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 18. 753—80. Genf u. Zürich, Physiol. Labb. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 130—32. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Dankwart Ackermann, *Über die Extraktstoffe von Melolontha vulgaris*. 15,6 kg Maikäfer (17000 Tiere) lieferten im h. W. = Extrakt: Harnsäure, Leucin. Das von SCHREINER angegebene Melolonthin wurde vermißt; Kreatinin, bezw. Kreatin ebenfalls nicht gefunden; die Histidin-, bezw. Argininfraktion gab starke Diazork. und schied reduziertes Ag aus; eine Isolierung von Histidin und Arginin gelang aber nicht. — Aus den in k. A. und k. W. schwer l. Pikraten wurde Putrescin und d-Lysin isoliert, aus der in A. schwer l., in W. II. Pikratfraktion wurde eine intensive Diazork. gebende Base erhalten, die aber nicht in analysierbare Form gebracht werden konnte. In den übrigen Pikratfraktionen wurde noch p-Oxyphenyläthylamin nachgewiesen, Cholin und Cholesterin isoliert. Betain war sicher nicht vorhanden. (Ztschr. f. Biologie 71. 193—202. 20/7. [13/3.] Würzburg, Physiol. Inst.) ARON.

4. Tierphysiologie.

W. Loele, *Über primäre und sekundäre Phenolreaktion. Beobachtungen über gegenseitige antagonistische Beeinflussung von α -Naphthol und Dimethyl-p-phenylen-diamin bei Daphniden*. Nach v. GIERKE u. GBAEFF löst Naphthol die labilen Oxydasen (Schutzkolloide des Muskels gegen fremde Stoffe) auf. Vf. nennt diese Oxydasen, die wahrscheinlich Amine ringförmiger Struktur mit Aldehydcharakter darstellen, Aldamine. Sie finden sich besonders da, wo Zellen in besonderem Maße als Schutzzellen auftreten. Diese phenolbindenden Substanzen lassen sich einteilen in: I. primäre Aldamine a) ohne Formolfixation positive Naphtholrk., b) erst nach Formolfixation positive Naphtholrk. II. sekundäre Aldamine, a) Granularrk., b) Kernkörperchenrk. Substanzen der ersten Gruppe findet man in den Granula der α - und ϵ -Leukocyten, in den Becherzellen des Oberflächenepithels der Schlamm-schnecken usw. Sie sind an keine bestimmte Zellart gebunden. Substanzen der Untergruppe b) findet man z. B. in den Schleimzellen der schwarzen Egelschnecke. Die sekundären Aldamine, die durch Einw. primärer Aldamine entstehen, haben größere Bedeutung. (Zentralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. 30. 614—17; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 2. 210. Ref. HIRSCH.) SPIEGEL.

Ugo Soli, *Beitrag zum Studium der Durchlässigkeit der Placenta für Quecksilber*. Beobachtungen bei Sublimatvergiftung einer Schwangeren und bei experimenteller Vergiftung trächtiger Meerschweinchen durch HgCl₂, zeigen, daß die

Placenta als Abfangsorgan für Sublimat und somit wohl auch für andere Gifte dient, dabei aber selbst geschädigt wird, wodurch ihr Epithel mit der fortschreitenden Schädigung durchlässiger für Gifte wird. Die sich im Verlauf der Entzündung des Epithels zwischen mütterlichem und kindlichem Kreislauf ausscheidenden Fibringerinnsel dienen bis zu einem gewissen Grade als ein neuen Schutz bietendes Hindernis, so daß ein bei der Mutter unbedingt tödlich wirkendes Gift den Fötus nicht zum Absterben bringt. Hierbei spielt aber auch die verschiedene Reaktion von Mutter und Kind auf das gleiche Gift infolge der unterschiedlichen physiologischen Zustände und Leistungen der mütterlichen und kindlichen Gewebe und Organe eine noch weiter aufzuklärende Rolle. (Riv. osp. 10. 69—81. 109—25. Palermo, Univ., Ist. di anat. patol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol 2. 266—67. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

I. L. Kniebe, *Der Einfluß verschiedener Fettsäuren und fettsaurer Salze, sowie des Cholesterins und Cholins auf Wachstum und Entwicklung von Froschlarven*. Oleinsäures Na, Oleinsäure und Triolein hemmen Wachstum und Entw. von Kaulquappen, mit Stearinsäure, stearinsäurem Na und Palmitinsäure gefütterte Tiere wachsen sehr gut, zum Teil sogar schneller als Kontrolltiere. Cholesterin und Choleindichlorid sind ohne wesentlichen Einfluß. Die bei Thymusfütterung auftretende Entwicklungshemmung der Kaulquappen ist wahrscheinlich eine Wrkg. der in der Thymus enthaltenen Fette von niedrigem Schmelzpunkt. (Ztschr. f. Biologie 71. 165—92. 20/7. [20/2.] München, Histol. embryol. Univ.-Inst.) ARON.

R. Lucks, *Seidenraupenstaffelzucht und Raupenfütterungsversuche*. Es zeigte sich, daß in Westpreußen Seidenraupenzucht möglich war, daß aber die Maulbeerblätter nicht ohne weiteres durch anderes Material (Schwarzwurzelblätter) zu ersetzen waren; vielleicht gelingt es, durch jahrelange Bemühungen die Raupen in späteren Generationen an ein Ersatzfutter zu gewöhnen. Bericht der Westpr. Seidenbau-Studiengesellschaft, 1919. Versuchsstation Danzig. (BLED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 190—96. Mai. Ref. CONTZEN.) VOLHARD.

H. Aron und S. Samelson, *Mohrrübenextrakt in der Säuglingsernährung*. (Vgl. ARON, Monatsschr. f. Kinderheilk. 15. 561; C. 1920. I. 782.) Längeres Nichtgedeihen bei Säuglingen, soweit es weder durch Steigerung der Nahrungsmenge, noch Eiweiß, noch Kohlenhydratzulagen zu beheben ist, beruht meist auf mangelhafter Zufuhr von Extraktstoffen. Verabreichung eines früher im Tierexperiment als ansatzfördernd wirksam geprüften Mohrrübenextraktes zeigte in 14 geeigneten ausgewählten Fällen eine mehr oder minder ausgesprochene, aber stets entscheidende Einw. auf die Gewichtszunahme und den Stoffansatz: ebenso war Besserung der Farbe u. des Aussehens der elenden Atrrophiker festzustellen. Für die auf Extraktstoffmangel beruhenden Fälle von Nichtgedeihen ist Zulage von Extraktstoffen (in Form des Mohrrübenextraktes) eine streng ätiologische u. sehr erfolgreiche Therapie. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 772. 8/7. Breslau.) ARON.

A. Eckert, *Die Wirkungen erschöpfender Muskelarbeit auf den menschlichen Körper*. Durch zweitägiges Hungern und Radfahren von 150—215 km ist es gelungen, die Glykogenvorräte des menschlichen Körpers weitgehend zu erschöpfen; dabei tritt im Urin reichlich Aceton auf, Blutdruck, Körpertemp., Blutzucker und respiratorischer Quotient sinken stark. Bei folgender Ruhe ohne Nahrungsaufnahme bildet sich allmählich abklingend Glykogen aus Körpereweiß; Eiweißnahrung führt zu starker Glykogenbildung. Bei der Glykogenbildung aus Eiweiß sinkt der respiratorische Quotient bis auf 0,45. Aus Körperfett kann Glykogen nicht gebildet werden. Auch bei geringerer Arbeitsleistung (70—90 km Radfahrten) tritt Acetonausscheidung im Urin auf, kann aber durch reichliche Zuckerzulagen zur Nahrung vermieden werden. — Nach Muskelarbeit, die mit Schwitzen verbunden ist, ebenso aber auch nach Schwitzen allein ohne Muskelarbeit, fällt der Hämoglobingehalt des

Blutes bei gleichzeitigem Steigen des Eiweißgehaltes im Blutserum bei Menschen und Hunden. (Ztschr. f. Biologie 71. 137—64. 20/7. [27/2.] Hamburg, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Engel, *Über das Schicksal des Betanaphthylamins im Organismus des Hundes. Beitrag zur Frage der gewerblichen Blasenerkrankungen.* (Vorl. Mitt.) Bei zwei Hunden, die im N-Gleichgewicht standen und eine konstante N- und Schwefelsäureausscheidung hatten, wurde 1,0 u. 0,5 β -Naphthylamin (als Chlorhydrat) subcutan beigebracht. Krankheitserscheinungen traten nicht auf. Nach der Injektion kam es zu einer Vermehrung der Ätherschwefelsäure- und Glykuronsäurewerte im Harn, die sich über 5—6 Tage hinzog. Aus dem Verhältnis der beiden Paarungssäuren ergibt sich, daß weitaus der größte Teil des injizierten Amins als Paarling der Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird, wenigstens gilt das sicher für fleischfressende Tiere. Bei einem Vers. mit Kohlenhydratfütterung erschien nur $\frac{1}{4}$ etwa in Form gepaarter Schwefelsäuren, der Rest als Glykuronsäure. Die Mehrausscheidung beider Paarungssäuren betrug in einem Vers. 0,725, bezw. 0,486 g. Dies Ergebnis würde unter der Annahme, daß nur einwertige Amidonaphthole gepaart werden, einer β -Naphthylaminmenge von 1,444 g entsprechen, also mehr als gegeben wurde. Es geht daraus hervor, daß die Hydroxylierung nicht bei der B. von Amidonaphtholen haltmacht, sondern daß auch Dioxyamidonaphthaline entstehen. Unveränderter Ausgangsstoff war im Urin nicht nachweisbar. (Zentralbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallverhüt. 8. 81—86; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol 2. 268. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Raymond I. Miller, Harry L. Fowler, Olaf Bergeim, Martin E. Rehffuss und Philip B. Hawk, *Die Reaktion des Magens auf Nahrungsmittel.* VII. *Die Reaktion des normalen menschlichen Magens auf verschiedenartig zubereitete Vegetabilien.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 42. 411; C. 1919. III. 545.) Unterss. über die Entleerung und Säuresekretion des n. Magens beim Menschen nach Aufnahme von Kartoffeln, Gemüsearten roh, als Salat, gekocht, gebraten usw. ergeben, daß im allgemeinen rohe Gemüse mit niedrigem N-Gehalt, wie Karotten, Sellerie, Tomaten etc., den Magen rasch und wenig verändert verlassen und mäßig viel freie und wenig gebundene HCl bilden. Gekochte Gemüse werden viel rascher und stärker verändert. Stärkereiche Früchte, wie z. B. Kartoffeln, zeigen eine beträchtliche Verdauung der Stärke, ehe sie den Magen verlassen. (Amer. Journ. Physiol. 51. 332 bis 365. 1/3. 1920. [31/12. 1919.] Philadelphia, JEFFERSON Medical College.) ARON.

Chūai Asayama, *Experimentelle Beiträge zur Frage über die Bildung des Harnindicans. I. Fütterungsversuch mit einer großen Menge Tryptophan.* Kaninchen, deren Harn keine Indicanrk. zeigt, geben diese intensiv nach einmaliger Gabe von 1 g Tryptophan mit der Schlundsonde direkt in den Magen, während bei langsamer Verfütterung oder bei subcutaner Applikation des Tryptophans kein Indican auftritt. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 115—22. 1916. [4/12. 1915.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Chūai Asayama, *Experimentelle Beiträge zur Frage über die Bildung des Harnindicans. II. Mitteilung. Über das Verhalten der Phenylglycin-o-carbonsäure im Tierkörper.* (I. Mitt. vgl. Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 115; vorst. Ref.) Bei Verfütterung wie bei subcutaner Einspritzung von o-Nitrophenylpropionsäure tritt reichlich Indican im Harn auf, Phenylglycin-o-carbonsäure bildet bei Verfütterung und bei direkter Einspritzung in den Dickdarm ebenfalls, wenn auch schwerer als o-Nitrophenylpropionsäure, Indican, dagegen nicht bei subcutaner Einspritzung. In vitro gelang es nicht, durch Einw. von Fäulnisbakterien auf Phenylglycin-o-carbonsäure eine B. von Indol oder Indican hervorzurufen. — Phenylglykokoll wirkte stark toxisch, indigobildende Substanzen traten nicht im Urin auf.

(Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 123—33. 1916. [4/12. 1915.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Manji Kageyama, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen von p-Oxyphenyläthylamin, mit besonderer Berücksichtigung der Lehre von der intestinalen Autointoxikation*. I. *Über die experimentelle Tyraminglykosurie*. o-Oxyphenyläthylamin oder Tyramin, in 0,5%ig. Lsg. mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 ccm pro Stde. in die freigelegte Vena jugularis eines mit Urethan narkotisierten Kaninchens infundiert, ruft eine der Adrenalinwrkg. ähnliche, wenn auch nicht gleichstarke Glykosurie hervor. Der Blutzuckergehalt ist erhöht. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 215—27. 1916. [9/12. 1915.] Kioto, Medizin. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Manji Kageyama, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungen von p-Oxyphenyläthylamin, mit besonderer Berücksichtigung der Lehre von der intestinalen Autointoxikation*. II. *Über den Einfluß von p-Oxyphenyläthylamin auf die Pankreassekretion in den Darmkanal*. (I. Mitt. vgl. Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 215; vorst. Ref.) Tyramin hemmt, am deutlichsten bei langsamer intravenöser Infusion, weniger bei direkter intravenöser, am geringsten bei subcutaner Injektion, ebenso wie Adrenalin und Pituitrin den durch Sekretin als auch durch Pilocarpin bedingten Pankreasfluß. Atropin wirkt nur auf die Pilocarpin-, kaum auf die Sekretinwrkg. ein. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 229—49. 1916. [9/12. 1915.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Toku Iwao, *Über die experimentelle Häm siderosis infolge der intravenösen Injektion von p-Oxyphenyläthylamin bei Kaninchen*. Durch intravenöse Injektion einer großen Dose von p-Oxyphenyläthylamin (5-mal 9 ccm 1%ig. Lsg. innerhalb von 2 Tagen) entstand bei Kaninchen eine starke Anämie von sekundärem Charakter, sowie eine Siderosis in der Milz, den Mesenterialdrüsen, dem Blinddarm und dem Knochenmark. Durch mkr. Unterss. wurde die Ablagerung der Fe-Verbb. verfolgt. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 263—80. [19/1. 1916.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Yomoshi Sasaki, *Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten der oxyhydroaromatischen Körper gegen den Tierorganismus*. cis-Chinit und Cyclohexanol rufen nach oraler Darreichung bei Kaninchen eine auffallende Vermehrung der Ätherschwefelsäuren unter gleichzeitigem Auftreten von Glucuronsäure im Harn hervor. Inaktiver Inosit ruft weder bei Kaninchen, noch bei Hunden eine Ätherschwefelsäurevermehrung hervor, Phloroglucit nur nach Darreichung einer sehr großen Dose bei Hunden (6,2 g auf 4,1 kg Körpergewicht), bei Kaninchen überhaupt nicht. Die Giftigkeit der untersuchten 4 oxyhydroaromatischen Substanzen nimmt mit Zunahme der Hydroxyle immer mehr ab: vom Cyclohexanol wirkten 0,002 g, vom Phloroglucit 0,0085 g pro 1 g Maus tödlich, Inosit und Phloroglucit sind bei Mäusen beinahe ungiftig. (Act. Schol. Medic. Univ. Kioto 1. 413—23. [8/5. 1916.] Kioto, Med. Univ.-Klinik. Sep. v. Vf.) ARON.

Rudolf Riedel, *Kann die parenterale Zufuhr des Caseins auf Grund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften eine besonders starke Proteinkörperwirkung hervorrufen?* Die Frage wird bejaht mit der Begründung, daß zum Abbau des Caseins das Blut durch das in ihm befindliche Erepsin nachgewiesenermaßen befähigt ist. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 881—82. 5/8. Freiburg i. Br., Univ.-Frauenklin.) BORINSKI.

H. Sachs, *Zur Frage der Proteinkörpertherapie*. Über den Wert der unspezifischen Behandlung kann nur die praktische Erfahrung entscheiden. Die durch die Immunitätslehre begründeten Methoden der spezifischen aktiven und passiven Immunisierung, sowie der spezifischen Serumbehandlung werden durch sie nicht

berührt. (Therap. Halbmonatsh. 34. 379—82. 15/7. 405—9. 1/8. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

B. W. Keeton, F. C. Koch und A. B. Luckhardt, Gastrinstudien. III. Die Reaktion der Magenschleimhaut verschiedener Tiere auf Gastrinkörper. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 37. 481; C. 1915. II. 930.) Injektion von „Gastrin“ ruft beim Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen, Frosch, bei der Ente und Katze Magensaftsekretion hervor; Schildkrötenmagen reagierte nicht mit Säurebildung. *Histamin* ist ein stark sekretionssteigerndes Mittel auch bei anderen Organen infolge seiner Wrkg. auf die Capillaren. *Tyramin* rief nur bei Katzen u. auch hier nur inkonstant Magensekretion hervor, versagte bei allen anderen Tieren. Gastrin gleicht in seinen Eigenschaften dem Histamin nicht derart, daß man daraus auf Identität beider Körper schließen müßte. (Amer. Journ. Physiol. 51. 454—68. 1/4. [30/1.] Chicago, Illinois-Univ.)

ARON.

B. W. Keeton, A. B. Luckhardt und F. C. Koch, Gastrinstudien. IV. Die Reaktion der Magenschleimhaut auf Nahrung und Gastrinkörper unter dem Einfluß von Atropin. (III. vgl. Amer. Journ. Physiol. 51. 454; vorst. Ref.) Intravenöse Injektion von 1 mg Atropinsulfat hemmt die Rk. der Magendrüsen auf Nahrungsaufnahme für mehr als 5 Stdn.; bei geringeren Mengen Atropin geht die Pepsinkonz. herab. Gastrin und Histamin auf der einen Seite, Atropin auf der anderen haben eine antagonistische Wrkg. auf die Magensekretion. Es handelt sich dabei aber nicht um eine chemische Neutralisation; Atropin und Gastrinkörper greifen vielmehr an verschiedenen Stellen des Sekretionsmechanismus an. (Amer. Journ. Physiol. 51. 469—83. 1/4. [30/1.] Chicago, Illinois-Univ.)

ARON.

W. Maaß, Zur therapeutischen Verwendbarkeit des Trivalins. Trivalin ist verhältnismäßig unschädlich in Dosen, die 0,015 für die Einzelgabe und 0,05 für die Tagesdosis nicht überschreiten. Es hat sich besonders bei Morphiumentziehungskuren gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 884—85. 5/8. Berlin-Schlachtensee.)

BORINSKI.

J. A. Kolmer, S. S. Woody und E. M. Yagle, Der Einfluß von Brillantgrün auf den Diphtheriebacillus. Im Anschlusse an Beobachtungen von MACKIE und von KRUMWIEDE u. PRATT angestellte Verss. ergaben hohe baktericide u. antiseptische Wirksamkeit des Brillantgrüns auf Diphtheriebacillen in vitro. Ggw. von Blut oder Serum setzt die desinfektorische Wirksamkeit herab. Auch Staphylokokken werden von Brillantgrün stark beeinflußt, viel weniger Typhus- und Colibacillen. Die Behandlung von Bacillenträgern bei Diphtherie (Nase, Hals, Ohr) führt zu zeitweisem Verschwinden der Diphtheriebacillen, aber zu keiner Dauerentkeimung. Immerhin sollte die hohe baktericide Kraft des Brillantgrüns gegenüber Diphtheriebacillen, Staphylokokken, Streptokokken und Pneumokokken therapeutisch nutzbar gemacht werden. Empfohlen wird lokale Behandlung mit wss. Lsgg. von 1 : 250. (Journ. of infect. dis. 26. 179—84. Philadelphia, Hosp. f. contag. dis.; Dermatol. res. lab.)

SELIGMANN.**

Richard Wasicky, Ist Capsella Bursa pastoris Moench ein brauchbarer Mutterkornersatz? Als wirksame Bestandteile im Sinne eines Uterusstypticums kommen für *Capsella Bursa pastoris* wie auch für *Erodium cicutarium* nur die in den Pflanzen reichlich vorhandenen Kaliverbindungen — 40% K₂O bei 10—15% Asche, bezw. 43,9—44,1% K₂O bei 12—14% Asche — in Betracht. Da bei oraler Darreichung entweder die für die Wrkg. notwendige Reizschwelle infolge der raschen Ausscheidung des K nicht erreicht wird, oder bei größeren Dosen wohl ein kurzdauernder styptischer Effekt eintreten kann, wobei jedoch bereits allgemeine Giftwrkgg. des K im Körper zu befürchten sind, erscheint es nicht angängig, *Capsella* oder irgend ein aus ihr hergestelltes Präparat an Stelle von Mutterkorn zu verwenden. (Apoth.-Ztg. 35. 277—78. 13/8. Wien, Pharmakognost. Inst. d. Univ.)

MANZ.

W. Scholtz, *Über die Indicationen zur Salvarsanbehandlung der Syphilis und die Behandlung mit Silbersalvarsan.* Vf. warnt vor der wahllosen Salvarsanbehandlung und gibt allgemeine Richtlinien für dieselbe. Im Frühstadium ist die kombinierte Salvarsan-Hg-Kur indiziert. Silbersalvarsan hat bei der menschlichen Syphilis keine erheblich stärkere spirillocide Wrkg., als das Altsalvarsan. (Dtsch. med. Wchschr. 46. 879—81. 5/8. Königsberg i. Pr., Univ.-Poliklinik f. Haut- und Geschlechtskrankh.)

BORINSKI.

Carl Bruck und Heinrich Becher, *Über die einzeitig kombinierte Neosalvarsan-Nevasurolbehandlung der Syphilis.* Die Neosalvarsanlsg. wird in der Spritze mit Nevasurolsg. gemischt, wobei eine im Laufe von ca. $\frac{1}{2}$ Min. zunehmende Trübung entsteht, und man eine Lsg. erhält, deren Farbenton je nach den Mengenverhältnissen der Mischungskomponenten von Gelblichgrün bis Olivgrün schwankt. Die hierbei entstehenden Umsetzungen sind nicht bekannt. Die Injektion dieser Mischung wird gut vertragen, die Wrkg. auf klinische Erscheinungen u. Serumkr. ist günstig. (Münch. med. Wchschr. 67. 901—2. 30/7. Altona, Städt. Krankenhaus.)

BORINSKI.

G. Joannovics, *Zur Wirkung fermentativ gewonnener Spaltungsprodukte aus Geweben und Bakterien.* Durch Fermentwrkg. gewonnene Spaltungsprodd. aus Tumoren sind imstande, bei parenteraler Einverleibung eine tumorspezifische Wrkg. auszuüben und die Rückbildung epithelialer Neoplasmen einzuleiten, ohne jedoch n. Gewebe anzugreifen. — Durch Verdauung von bei der Alttuberkulinherst. herührenden Tuberkelbacillenrückständen erhält man eine dunkelbraun gefärbte Fl., welche vom Tuberkulin völlig verschieden ist, cutan oder subcutan selbst in größeren Mengen einverleibt, in der Regel weder lokal an der Injektionsstelle, noch allgemein irgendwelche Rkk. auslöst. Im Tiervers. wurde festgestellt, daß das tubekulöse Gewebe durch parenterale Zufuhr dieses Präparates eine bindegewebige Abkapselung erfährt. Ähnliche Wrkg. zeigte ein entsprechend hergestelltes Präparat auf die tiefen Formen von Trichophytie. (Wien. klin. Wchschr. 33. 649—52. 22/7. Wien. Inst. f. allg. u. exp. Pathologie.)

BORINSKI.

Herbert Fuhs, *Über die therapeutische Wirksamkeit eines durch Verdauung von Trichophytonkulturen gewonnenen Präparates (Joannovics).* Das von JOANNOVICs (vgl. Wien. klin. Wchschr. 33. 649; vorst. Ref.) durch Verdauung von Trichophytonkulturen hergestellte Trichophytin hat sich bei subcutaner und intracutaner Anwendung in Dosen bis zu 0,5 cem bei den tiefen Formen der Bartflechte als mit Vorteil verwendbar erwiesen. (Wien. klin. Wchschr. 33. 653—54. 22/7. Wien, Univ.-Klin. f. Dermatologie u. Syphilidologie.)

BORINSKI.

G. Scherber, *Zur Wirkung fermentativ gewonnener Spaltungsprodukte auf Carcinome.* Das von JOANNOVICs (vgl. Wien. klin. Wchschr. 33. 649; vorst. Ref.) hergestellte Präparat hat bei oberflächlichen Hautcarcinomen eine heilende Wrkg. gezeigt. Ein abschließendes Urteil über die Dauer der Heilwrkg. läßt sich noch nicht angeben. (Wien. klin. Wchschr. 33. 654—55. 22/7. Wien.)

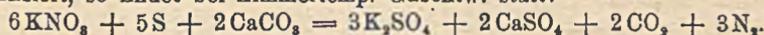
BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

M. M. McCool und C. E. Millar, *Wirkung von Calciumsulfat auf die Löslichkeit von Böden.* Die hierüber bereits vorliegenden Erfahrungen sollten durch Verss. an 6 verschiedenen Böden bestätigt und der Umfang der B. l. Salze u. der CO_2 durch die Einw. des CaSO_4 auf die Böden näher festgestellt werden. Die B. l. Salze wurde bestimmt durch Digerieren von 200 g mit 500 cem geättigter CaSO_4 -Lsg. während 24 Stdn. In einigen Fällen wurde auch die Einw. von Ca-Phosphat für sich und zusammen mit CaSO_4 geprüft. Dann wurde abfiltriert, die Böden entweder unmittelbar oder nach weitgehendem Auswaschen mit zweierlei Mengen W. 2—30 Tage behandelt; in einem Falle wurde so viel W. verwendet, als der für

das Pflanzenwachstum günstigsten Menge (niedriger Wassergehalt) entsprach, in anderen auf 1 Tl. Boden 0,7 Tle. W. (hoher Wassergehalt). Die Zu- oder Abnahme an l. Salzen wurde durch die zu- oder abnehmende Depression des Gefrierpunktes festgestellt. Die verwendeten Böden waren lufttrocken. Zur Prüfung der Frage, ob die Zunahme der l. Salze in den Böden infolge Steigerung biologischer Wrkgg. oder chemischer Rkk. eintritt, wurde der Umfang der B. von CO_2 gemessen. Dazu ließ man die Böden über Nacht mit einer gesättigten CaSO_4 -Lsg. stehen, filtrierte, wusch die Böden aus, trocknete u. mischte sie gut; 60 g davon gab man dann in eine gut verschließbare, zum Durchsaugen von Luft eingerichtete Flasche, fügte die erforderliche Menge W. hinzu, verschloß die Flaschen und ließ sie im Dunkeln bei Zimmertemp. stehen. Nach je 10 Tagen wurde die gebildete Menge CO_2 durch Luft ausgetrieben und titriert. Das Ergebnis der gesamten Unterss. ist, daß die CaSO_4 -Behandlung eine starke Zunahme der l. Stoffe verursacht. Die Wrkg. des CaSO_4 besteht augenscheinlich in einer Änderung der Zus. des Bodens. Ca-Phosphat hemmte die B. l. Stoffe und wirkte dem CaSO_4 entgegen. Die Zunahme der l. Stoffe durch die Einw. des Gipses muß auf anderen Ursachen beruhen als auf biologischen Wrkgg., wenn als Maß solcher die CO_2 -B. angenommen wird. (Journ. Agricult. Research 19. 47—54. 15/4. Michigan Agric. Expt. Station.) RÜHLE.

M. W. Beijerinck, *Die Chemosynthese bei der Denitrifikation mit Schwefel als Energiequelle.* (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 9. 153; C. 1904. I. 1579.) Organismen, die unter dem Einfluß von Licht- oder chemischer Energie organische Substanz aus CO_2 bilden, heißen *autotroph*, ernähren sie sich durch andere organische Stoffe, so sind sie *heterotroph*. Einige denitrifizierende Bakterien, wie *B. Stutzeri* und *B. denitrificans* u. a., bilden unter physiologisch verschiedenen Verhältnissen erblich beständige Formen, eine autotrophe dem Schwefel Kreidenitratsubstrat angepaßte, und eine organischen Nährböden entsprechende heterotrophe Form. Bei veränderter Nahrung kann die chemosynthetische Kraft schrittweise verschwinden. Wird in einer KNO_3 -Lsg. ein S- CaCO_3 -Gemisch mit Gartenerde infiziert, so findet bei Zimmertemp. Gasentw. statt:



Je g zersetztes Nitrat wird 1 Cal. frei. Auch die Nitritfermente der Ammonsalze sind erbliche Abarten gewöhnlich saprophytischer Bakterien, die sich meist aus organischen Quellen ernähren. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 845—56. 20/5. [28/2.*]) HARTOGH.

Friedrich Fuchs, *Über Humussäure.* Eine aus reinem Torf mit Alkali gewonnene *Humussäure* erwies sich als echte zweibasische Säure, die mit allen Basen einfache Salze bildet. Aus der Zus. kann auf Mol.-Gew. von etwa 680 geschlossen werden. Die Alkaliumate können mit NaCl -Lsg. gefällt werden, bis auf einen kleinen Teil, der nur mit Säuren als braunes Pulver gefällt werden kann. Mit Na_2S , bezw. Na_2SO_3 wurde eine l. Sulfidverb. gewonnen, die mit organischen Basen reagiert. (Chem.-Ztg. 44. 551. 24/7. Jena, Techn.-chem. Univ.-Inst.) JUNG.

Th. Römer, *Über die Technik der Feldversuche.* Vorläufige Mitteilung. Einfluß der Drillarbeit, Form der Teilstücke, Größe, Wiederholung, Lage der Teilstücke, Größe der Gesamtfläche und Erntemethode werden besprochen bezüglich ihres Einflusses auf die Sicherheit der Versuchsergebnisse. (FÜHLINGS Landw. Ztg. 67. 102; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 161—65. Mai. Ref. WILCKE.) VOL.

H. Uzel, *Der Tausendfuß Blaniulus guttulatus Gerv., ein Schädiger der Zuckerrübe.* Der Schädling wird beschrieben u. Abwehrmaßnahmen angegeben. (Ztschr. f. Zuckerind. d. cecoslovak. Rep. 44. 299—300. 1/7. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜ.

K. Müller, *Drei Fütterungsversuche mit Schweinen, durchgeführt in der Versuchswirtschaft für Schweinehaltung in Ruhlsdorf (Kr. Teltow).* 1. Ein vom Kriegsausschuß geliefertes Kraftfutter, 35% Fleischmehl, 20% Leimkraftfutter, 20% Kar-

toffelpülpe und 25% Melasse, enthaltend 28,27% N-haltige Bestandteile, 33,29% N-freie Extraktstoffe, erzeugte pro kg 0,291 kg Lebendgewicht, wurde also gut verwertet. — 2. Maisschrot eignete sich zur Schweinemästung besser als Roggenkleie, doch war bei einem Höchstpreis von 200 Mark für 100 kg Lebendgewicht die Mästung beiderseits unrentabel. — 3. Gedämpfte Futterrüben waren den rohen in der Wrkg. bei weitem überlegen. (Mitt. d. Vereinigung deutscher Schweinezüchter 1919. Nr. 4—6; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 49. 275—79. Juli. Ref. CONTZEN.) VOLHARD.

F. Honcamp und E. Koch, *Über den Einfluß der Größe einer Futterration auf die Verdaulichkeit derselben.* (In Gemeinschaft mit B. Stau.) Sowohl an einer nur aus Rauhfutter, als auch an einer aus Rauh- u. Kraftfutter bestehenden Ration konnte gezeigt werden, daß die Verdaulichkeit einer wechselnd großen Ration nur geringen Änderungen unterworfen ist; für praktische Fütterungsverhältnisse ohne Bedeutung. Die durchschnittlichen Fehler bei der Ermittlung der Verdauungskoeffizienten sind viel größer als diese Schwankungen. (Landw. Vers.-Stat. 96. 45 bis 120. März. Rostock.) VOLHARD.

F. Bibliographie.

- Grandmougin, E., *L'essor des Industries Chimiques en France. Ressources et avenir de ces industries.* 2. édition, augmentée. Paris 1920. gr. in-8. VIII et 328 pg. (Fr. 16.)
- Grandmougin, E. et P., *La réorganisation de l'Industrie Chimique en France.* Paris 1918. gr. in-8. XI et 277 pg. (Fr. 12,50.)
- Gruhn, K., *Elektrotechnische Meßinstrumente.* Berlin 1920. gr. 8. IV u. 214 SS. mit 231 Figuren. Mark 17.
- Guidetti, S. E., *Trattato di Termodinamica.* Torino 1920. gr. in-8. c. figure. (L. 24.)
- Hacker, W., *Handbuch der Kerzenfabrikation.* Meißen 1920. 8. 141 SS. mit Figuren. Mark 15.
- *Handbuch der Tintenfabrikation.* Meißen 1920. 8. 89 SS. Mark 15.
- *Handbuch der Toiletteseifenfabrikation. Technologie der Toiletteseifenfabrikation. Rezepte u. Fabrikationsvorschriften.* Meißen 1920. 8. 118 SS. Mark 15.
- Hasse M., *Einsteins Relativitätstheorie. Versuch einer volkstümlichen Darstellung.* 3. Auflage. Magdeburg 1920. 8. 16 SS. Mark 3.
- Jacquet, A., *Aciers, Fers, Fontes.* Tome II. Paris 1920. 8. av. figures. (Fr. 9,50.)
- Jochmann, E., und Hermes, O., *Grundriß der Experimentalphysik und Elemente der Chemie, sowie der mathematischen Geographie.* 19. Auflage, bearbeitet von P. Spiess. Berlin 1920. 8. VIII u. 365 SS. mit 5 Tafeln (1 coloriert) und 472 Figuren. kart. Mark 8.
- Karsten, G., und Benecke, W., *Lehrbuch der Pharmakognosie.* 3., vollständig umgearbeitete Auflage von G. KARSTENS Lehrbuch der Pharmakognosie. Jena 1920. gr. 8. VI u. 398 SS. mit 544 zum Teil farbigen Abbild. Mark 26.
- Kleemann, R. D., *Kinetic Theorie of Gases and Liquids.* New York 1920. 8. (Doll. 3)
- Klein, J., *Chemie.* 2 Teile: Anorganischer Teil. 7. Auflage; organischer Teil. 6. Auflage. Berlin 1920. 12. 170 u. 187 SS. mit Figuren. Jeder Teil Mark 2,10.
- Kling, M., *Leitfaden der Düngerlehre.* Berlin 1920. 8. VII u. 155 SS. Geb. Mark 5,20.
- Nowak, D. J., *Handbuch der Seifenfabrikation. Ausführliche Anleitung zur Herstellung aller Arten von Seifen.* Meißen 1920. 8. 119 SS. mit 29 Fig. Mark 15.