

Chemisches Zentralblatt.

1920 Band III.

Nr. 17.
(Wiss. Teil.)

27. Oktober.

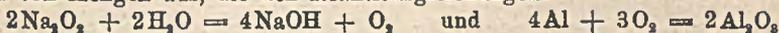
A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Laurent Naudin, Maximilien Gerber †. Nachruf. Würdigung seiner wissenschaftlichen Entw. u. Bedeutung. (*Moniteur scient.* [5] 10. 6—8. Jan.) RÜHLE.

Maurice Prud'homme, Biographische Notiz über Auguste Rosenstiehl. Schilderung seines Lebens und seiner hauptsächlich auf dem Gebiete der Teerfarben liegenden Arbeiten. Zeitlich geordnete Liste seiner Veröffentlichungen. (*Bull. Soc. ind. Mulhouse* 86. 159—72. April.) SÜVERN.

Otto Ohmann, Vorlesungsversuche zur momentanen Vereinigung von Brom und Wasserstoff und zur Chlorierung des Magnesiums als Magnesiumwolle. 1. Synthese von HBr. Man stellt die mit Br-Dampf u. H₂ gefüllten Standzylinder aufeinander, entfernt die Deckplatten und mischt. Hält man eine hellrote Glühnadel in das Gemisch, so erfolgt unter ganz ungefährlicher Explosion die momentane Vereinigung von H₂ und Br₂, wobei der Inhalt beider Zylinder sich völlig entfärbt. Läßt man so viel Br₂ einträufeln, daß die Luft durch den Bromdampf zum größten Teil verdrängt wird, so erfolgt die Vereinigung ohne Knall und mit einer eigenartigen bläulichen Flammerscheinung. — 2. Die schnelle Vereinigung von Mg mit Chlorgas gelingt, wenn man das Metall in Gestalt von Magnesiumwolle ^{110/130} (vgl. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45. 2973; C. 1912. II. 1993) verwendet und zur Einleitung der Rk. pulverisiertes Sb benutzt. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53. 1429—30. 18/9. [12/6.]) SONN.

Otto Ohmann, Über die Entzündung eines Aluminium-Natriumperoxydgemisches mittels Wassers. Ein geeignetes Gemisch von Aluminiumpulver und Na₂O₂ wird durch einen Tropfen W. zur Entzündung und Verpuffung gebracht. Man geht am besten von Mengen aus, die den Reaktionsgleichungen:



entsprechen, nimmt also 4,3 g Na₂O₂ auf 1 g Al. Im Vorlesungsversuch schüttet man die Mischung in kleinen Anteilen auf W. im HOFMANNschen Kelchglase. Von der Güte des Peroxyds muß man sich vorher überzeugen. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53. 1427—29. 18/9. [12/6.]) SONN.

A. Pinkus, Die physikalische Chemie im Jahre 1919. Zusammenstellung der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Stöchiometrie, Thermochemie, Elektrochemie, der chemischen Mechanik, der Photochemie und der Radiochemie. (*Journ. de Chim. physique* 18. 151—234. 31/7. [April]. Genf, Lab. f. physikal. Chem. an d. Univ.) J. MEY.

Laurent Naudin, Die Vorstellungen P. Schützenbergers über die Umwandlung der einfachen Stoffe; seine unveröffentlichten Erfahrungen. SCHÜTZENBERGER hat aus seinen Arbeiten den Schluß gezogen, daß die chemischen Elemente nicht von ewiger Dauer seien, sondern auch vergänglich, und daß die At.-Geww. nicht unveränderlich seien, daß also der Übergang eines Elementes in ein anderes möglich sei. Insbesondere haben ihn seine Arbeiten über die Umwandlung des Pb in Ag dazu geführt. SCHÜTZENBERGER hat aber seine Anschauungen u. Arbeiten nicht veröffentlicht, da sie ihm bei dem damaligen (1880) Stande der wissenschaftlichen Erkenntnisse selbst zu kühn erschienen. Wie richtig sie waren, hat die spätere Entw. der Radiochemie erwiesen. (*Moniteur scient.* [5] 10. 121—22. Juni.) RÜHLE.

E. Rutherford, Kernbau der Atome. Bakera in *Lektüre über die vom Vf. durchgeführte Aufspaltung von Atomen.* Besprochen werden die Dimensionen der Kerne, die Teilchen mit großer Reichweite, die von N ausgehen, Verss. mit festen N₂-Verbb., Atome von kurzer Reichweite aus O u. N. Nach Betrachtungen über die ins Spiel kommenden Energiebeträge schildert Vf. die Eigenschaften des neuen Atoms vom Atomgewicht 3, die Konstitution der Kerne und Isotopen, die Struktur der C-, O-, N-Kerne. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 374—400. 1/7. [3,6])

BYK.

K. Fajans, Isotope bei gewöhnlichen Elementen. Bericht über die Trennung von Isotopen nach ASTON (Philos. Magazine [6] 38 707; C 1920. II. 626) nach der Methode der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen. (Chem. Ztg. 44. 541—42. 22 7.)

BYK.

C. Raveau, Über die Variabilität und über deren Bestimmung ohne jede Formel. Es handelt sich um die Best. des Freiheitsgrades eines Systems im Sinne der GIBBSschen Phasenregel, für die eine Anzahl von Beispielen gegeben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 1385—87. 7/6.)

BYK.

L. Gay, Anwendung des Begriffes der Ausdehnungsspannung bei der Untersuchung der Diffusion. Anwendung des früher (Ann. de Physique [9] 6. 36; C. 1917. I. 721) entwickelten Begriffes der Ausdehnungsspannung auf die Diffusionserscheinungen. Die ausschließlich mathematische und thermodynamische Abhandlung läßt sich im Auszuge nicht wiedergeben. (Journ. de Chim. physique 18. 103—25. 31/7. Lab. f. physikal. Chem. d. Chem. Inst. d. Univ. Montpellier.)

J. MEYER.

Jacques Loeb, Über die Ursache des Einflusses von Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch Kollodiummembranen. II. In einer vorhergehenden Unters. (vgl. I. Journ. Gen. Physiol. 2. 387; 1920. III. 26) konnte gezeigt werden, daß, wenn reines W. durch eine Kollodiummembran von einer Elektrolytslg. getrennt ist, die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch die Membran verlangsamt wird, wenn das Ion das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Ladung der Membran trägt. Bei gleichem Vorzeichen wächst die Diffusionsgeschwindigkeit. Indessen ist der relative Einfluß entgegengesetzt geladener Ionen für verschiedene Konz. nicht derselbe. Geht man von der niedrigsten Konz. aus, so nimmt die anziehende Wrkg. desjenigen Ions, welches dasselbe Vorzeichen wie die Ladung der Membran hat, auf das entgegengesetzt geladene W. mit wachsender Konz. des Elektrolyten schneller zu als die abstoßende Wrkg. des entgegengesetzt geladenen Ions. Der Einfluß der Elektrolytkonz. auf die Durchgangsgeschwindigkeit des W. durch die Kollodiummembran bei der elektrischen Endosmose ist analog demjenigen bei der freien Osmose. Auf Grund der HELMHOLTZschen Theorie der elektrischen Doppelschichten kann man annehmen, daß der Einfluß eines Elektrolyten auf die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch eine Kollodiummembran bei der freien Osmose darin besteht, daß das Ion mit demselben Vorzeichen wie die Membran die Ladedichte der letzteren vergrößert, während das Ion mit dem entgegengesetzten Vorzeichen wie die Membran die Ladedichte derselben verringert. Der relative Einfluß entgegengesetzt geladener Ionen auf die Ladungsdichte ist bei verschiedenen Konz. nicht derselbe. Der Einfluß des Ions mit demselben Vorzeichen nimmt bei den niedrigsten Konz. mit steigender Konz. schneller zu als der Einfluß der Ionen mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen, während bei höheren Konz. das Umgekehrte gilt. (Journ. Gen. Physiol. 2. 563—76. 20/5. [28/2]. Lab. d. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterss.)

J. MEYER.

Jacques Loeb, Die Umkehrung des Ladungsvorzeichens von Membranen durch Wasserstoffionen (vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 563; vorst. Ref.). In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß eine Kollodiummembran, die mit einem Protein behandelt worden ist, eine positive Ladung annimmt, wenn die H-Ionenkonz. der

Lsg., mit der sie in Berührung steht, eine gewisse Grenze erreicht. Es wird nun gezeigt, daß sich beim Behandeln der Kollodiummembran mit dem Protein, im Besonderen mit Oxyhämoglobin, eine dünne Proteinschicht auf der Membran bildet, und daß die positive Ladung der Membran in dieser Schicht lokalisiert ist. Die H-Ionenkonz., bei der die Umkehrung des Ladungsvorzeichens der mit dem Protein behandelten Kollodiummembran eintritt, ändert sich in demselben Sinne wie der isoelektrische Punkt des Proteins, mit dem die Membran behandelt worden ist. Sie ist stets etwas höher als die Konz., welche dem isoelektrischen Punkte des verwendeten Proteins entspricht. Die kritische H-Ionenkonz., die zur Zeichenumkehrung erforderlich ist, scheint demnach diejenige zu sein, bei der genügend Protein der Schicht auf der Membran in ein Proteinsalz verwandelt wird. Dies Proteinsalz muß im Stande sein in ein positives Proteinion und in das Anion der verwendeten Säure zu dissoziieren. (Journ. Gen. Physiol. 2. 577—94. 20/5. [13/3.] Lab. des ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterrs.)

J. MEYER.

Jacques Loeb, *Die Umkehrung des Ladungsvorzeichens von Kollodiummembranen durch dreiwertige Kationen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 577; vorst. Ref.). Durch dreiwertige Kationen werden Kollodiummembranen, die mit einer Proteinschicht überzogen sind, positiv aufgeladen, während dies bei Membranen ohne Proteinschicht nicht der Fall ist. Dasselbe wurde für die Umkehrung des Ladungsvorzeichens der Membran durch Säuren festgestellt. Diese Umkehrung des Ladungsvorzeichens der Membran durch dreiwertige Kationen geschieht auf der alkalischen Seite vom isoelektrischen Punkte des verwendeten Proteins. Die Umkehrung (durch Säuren hingegen geht auf der sauren Seite vom isoelektrischen Punkte vor sich. Diese Umkehrung scheint von einer chemischen Änderung des Proteins begleitet zu sein, indem sich ein proteinsaures, ionisierbares Salz oder ein Metallproteinat bildet. (Journ. Gen. Physiol. 2. 659—71. 20/7. [19/5.] Lab. des ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterrs.)

J. MEYER.

Jacques Loeb, *Ionenradius und Ionenwirksamkeit*. In früheren Arbeiten Journ. Gen. Physiol. 2. 659; vorst. Ref.) war gezeigt worden, daß bei der Trennung reinen W. von Elektrolytsgg. durch Kollodiummembranen die Diffusionsgeschwindigkeit des W. in die Lsg. hinein zunimmt, wenn die Ionen dasselbe Vorzeichen wie die Ladung der Membran haben. Bei entgegengesetztem Vorzeichen tritt eine Verlangsamung ein. Die beschleunigende oder verlangsamende Wrkg. dieser Ionen auf die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit ihrer Wertigkeit. Es wird jetzt gezeigt, daß neben der Wertigkeit auch der Radius des Ions eine Rolle spielt, d. h. bei einem monoatomaren Ion die Entfernung des positiven Zentralkerns von der äußersten Elektronenschale. Bei den Anionen ist die Wirksamkeit proportional dem Radius, bei den Kationen aber umgekehrt. Dies wird verständlich, wenn man sich die Wrkg. der Ionen elektrostatisch vorstellt. Die elektrostatische Wrkg. des positiven Kerns eines Kations auf die Membran muß um so größer sein, je kleiner der Ionenradius des Kations ist. Andererseits wird die elektrostatische Wrkg. eines Elektrons um so größer sein, je größer seine eigene Entfernung von seinem positiven Kern ist. Diese Annahme läßt sich auch auf mehrwertige Ionen ausdehnen und wird dann durch die Verss. bestätigt. (Journ. Gen. Physiol. 2. 673—87. 20/7. [4/5.] Lab. des ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterrs.)

J. MEYER.

Gösta Börjeson, „Vergoldung“ von Amikronen einiger Kolloide. Die Alkosole einer ganzen Reihe von Metallen können Keimwrkgg. ausüben auf das auf HAuCl_4 und H_2O_2 naszierende Au. So Cd, Zn, Ag, Cu, Sn, Bi. Auffallend ist die geringe Keimwrkg. des kolloiden Au. Wahrscheinlich wirken die anderen durch ihre größere Lösungstension in der ersten Phase elektrolytisch. Haben sie sich einmal mit Au bedeckt, so wirken sie wie gewöhnliche Au-Teilchen. Der Reduktionsverlauf (bezw. die Keimwrkg.) war bei Verss. mit As_2S_3 und Sb_2S_3 etwas langsamer als

bei Anwesenheit von Metallkeimen. Die Wrkg. dieser Keime kann nicht gut eine elektrolytische sein. Wahrscheinlich wirken sie durch Adsorption von HAuCl_4 . Keine Keimwrkg. wurde beobachtet bei Fe_2O_3 , SiO_2 , Gelatine, Gummi arabicum, Kongorot und kolloider Zinnsäure. (Kolloid-Ztschr. 27. 18—27. Juli. [6/2.] Upsala, Physik.-chem. Inst.)

LIESEGANG.

A. L. Th. Moesveld, *Die Metastabilität des internationalen Westonelements und seine Unbrauchbarkeit als Normalelement.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 602; C. 1920. III. 37.) Das WESTONSche Normalelement, so wie es durch die Internationale Kommission vorgeschrieben ist (mit einem 12,5%ig. Cd-Amalgam), ist bei den gewöhnlichen Temp., bei denen es benutzt zu werden pflegt, metastabil und kann spontan in den stabilen Zustand übergehen. Dabei treten Veränderungen der EK. von etwa 6 Millivolt bei 0° ein. Da die Stabilisierung sowohl bei Zusammenstellung des Elementes, wie beim Stehen desselben eintreten kann, so ist es als Normalelement nicht brauchbar. Die Temperaturformel, sowie sie seitens der Internationalen Kommission für das Element angegeben wird, bezieht sich unterhalb 12° auf metastabile, oberhalb dieser Temp. auf stabile Zustände. Vf. schlägt vor, das internationale WESTONSche Element durch ein solches mit acht Gewichtsprozenten Cd im Amalgam zu ersetzen, das stabil zwischen einigen Graden unter 0 und 40° ist. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1064—84. 27/3. Utrecht, VAN'T HOFF-Lab.)

BYK.

A. L. Th. Moesveld und C. I. Kruisheer, *Die Thermodynamik der Normalelemente. XII.* (Vgl. MOESVELD, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1064; vorst. Ref.) Die Berechnungen von H. v. STEINWEHR (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 229; C. 1914. II. 818) über die theoretische Lösungswärme des Hydrats $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ u. die EK. des WESTONSchen Normalelementes bedürfen der Korrektur, weil die benutzten Experimentaldaten nicht durchweg zuverlässig sind. Vf. berechnen ihrerseits die chemische Energie des WESTONSchen Elementes mit fester Phase bei 18° mit Hilfe der neuesten thermochemischen Daten, sowie der neuesten elektrischen Messungen. Der Temperaturkoeffizient der chemischen Energie des Elementes bei 18° wird berechnet. Diese Daten werden zur Berechnung der theoretischen Löslichkeitskurve des Hydrates verwendet, u. diese mit der experimentellen verglichen. Auf chemischem Wege finden die Autoren für die chemische Energie bei 18° 47560 cal., auf elektrischem Wege 47427—47447 cal. Der Temperaturkoeffizient wird 23,22 cal./grad auf thermochemischem, 27,10 cal./grad auf elektrischem Wege. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1085—99. 27/3. [Mai.]

BYK.

W. G. Duffield, T. H. Burnham und A. H. Davis, *Der Druck auf die Pole metallischer und gemischter Bögen, zugleich eine Untersuchung über die auf Elektronenemission folgenden Reaktionen.* Der Druck, der auf die Pole eines Kohlebogens ausgeübt wird, wird von den Vf. als Rückstoß gegen die Abschleuderung von Elektronen seitens der Pole aufgefaßt. Die Verss. erstrecken sich auf Elektroden aus Fe, Cu u. einer Ag-Cu-Legierung, sowie auf einen gemischten Bogen, bei dem die eine Elektrode aus Ag, die andere aus C bestand. Beim Kohlebogen ließen sich die elektromagnetischen Einflüsse des Restes des Stromkreises und des erdmagnetischen Feldes durch gleichzeitige Verwendung von zwei Bögen eliminieren. Doch konnten auch bei der hier überwiegend benutzten Arbeitsweise mit einem einzigen Bogen diese Störungen vermieden werden. Es handelt sich um Drucke von der Größenordnung einer Dyne, u. ihre Beobachtung erforderte eine erhebliche experimentelle Geschicklichkeit. Besondere Diagramme zeigen den Druckverlauf an der Anode u. an der Kathode. Daß die abgeschleuderten Teilchen Elektronen und nicht etwa C-Atome sind, geht aus folgenden Gründen hervor: Der berechnete

Wert von e/m paßt auf Elektronen; der Rückstoß nahm mit Vergrößerung der Bogenlänge ab, während der Kohleverlust der Elektroden umgekehrt mit der Bogenlänge zunahm; ein Rückstoß infolge Atomemission hätte 50—100 mal größer sein müssen, als der beobachtete. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Emission im Bogen eine solche von Elektronen ist, so entsteht die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der Elektronen und der Atome der Pole besteht; z. B. zwischen ihren Momenten u. kinetischen Energien. Die Momente der Elektronen ergeben sich allerdings auf Grund der Rechnung zu hoch. Aber die Abweichungen sind doch nicht so groß, um die Auffassung auszuschließen, daß der Vorgang ein photoelektrischer oder thermionischer ist. Im Anschluß an die Verss. diskutieren Vf. die Natur der Elektronenemission, die mehr von der Natur des Atoms als der des einfallenden Lichtes abzuhängen scheint. Ferner gehen sie auf den Mechanismus ein, durch welchen ein Gas bei Einstrahlung erwärmt wird. Der primäre Prozeß kann dabei eine Elektronenemission sein, die beim Zusammenstoß mit einem anderen Molekül Energie auf die translatorische Bewegung überträgt. Bei Fe-Elektroden setzt die B. eines Tropfens von Fe auf dem Pole den Druck stark herauf. Bei Ersatz einer C-Kathode durch Ag nimmt der Rückstoß zu, und zwar ist dieser Effekt mit wachsender Stromstärke mehr und mehr ausgesprochen. Bei gemischten Elektroden scheint Überführung von Material von einem Pol zum anderen stattzufinden, so daß man es also eigentlich mit legierten Elektroden zu tun hat. Untersucht wird auch die Veränderung der Potentialdifferenz zwischen den Polen, wenn das Material eines der Pole verändert wird. In einer Zusatznote wird durch eine besondere Betrachtung gezeigt, daß eine Bewegung der Ionen im Bogen allein unter dem Einfluß der elektrostatischen Kräfte keinen Druck auf die Elektroden bedingt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 326—48. 1/6. 1920. [16/12. 1919.] Reading, University College.)

BYK.

H. Pélabon, *Über die thermoelektrische Kraft reiner Metalle*. Es wurde die thermoelektrische Kraft mehrerer reiner Metalle gegen Platin und ihre Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Es ergab sich, daß sich diese Kraft mit der Temp. stetig ändert und auch im F. keine Unstetigkeit erleidet. Bei den fl. Metallen, wenigstens beim Pb, Sn und Bi, ändert sich die thermoelektrische Kraft linear mit der Temp., beim Sb sind die Ergebnisse weniger einfach. (Ann. de physique [9] 13. 169—87. Mai-Juni.)

J. MEYER.

A. D. Fokker, *Der Beitrag der Polarisations- und Magnetisierungselektronen zum elektrischen Strom*. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1040—63. 27/3. — C. 1920. I. 868.)

BYK.

H. A. Wilson, *Diamagnetismus, hervorgerufen durch freie Elektronen*. Vf. leitet mathematisch ab, daß durch die Ggw. freier Elektronen in Metallen eine diamagnetische Suszeptibilität von der Größenordnung der beobachteten auftreten muß. Berechnungen werden für Bi, Hg u. Ag angestellt. Ein quantitativer Vergleich mit der Theorie erscheint noch nicht möglich. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 321—26. 1/6. [18/3.] Rice Inst. Houston Texas.)

BYK.

A. Thiel, *Zur Thermochemie der Kohlenstoffbindungen*. Gegenüber FAJANS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 660; C. 1920. I. 812) bleibt Vf. bei der Auffassung, daß die mehrfachen C-Bindungen zum mindestens gegenüber den einfachen Bindungen (also relativ) Stellen der Energiespeicherungen darstellen. Bei den von FAJANS angenommenen Energieverhältnissen muß die Existenz von einatomigem C-Dampf, eine Annahme, die eine der Grundlagen bildet, auf denen die Ableitungen von FAJANS beruhen, recht fragwürdig erscheinen. Die Vorstellungen von FAJANS u. von STEIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 666; C. 1920. I. 856) bezüglich der Bindungsverhältnisse im Diamant und im Graphit scheint Vf. rein qualitativ der tatsächlich

vorhandenen außerordentlichen Verschiedenheit der Härten keinesfalls gerecht zu werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1378—82. 18/9. [31/5.] Univ. Marburg, Physikchem. Inst.)

Felix Michaud, *Übereinstimmung der Stoffe im festen Zustande*. Der Quotient C/T , in dem C die spez. Wärme eines festen Stoffes bei der absoluten Temp. T bedeutet, wird sowohl für T_∞ als auch für T_0 gleich Null und muß daher bei einer bestimmten Temp. durch ein Maximum hindurchgehen. Dieses Maximum spielt für feste Stoffe eine ähnliche Rolle wie der kritische Punkt bei den Fl. Es werden graphisch die Ausdrücke AC/T , wo A das A. Gew. ist, für mehrere Metalle wiedergegeben. Die maximalen Temp. T_M sind für Al 115, Ag 62, Cu 92, Pb 26 und für Zn 65. Bei diesen übereinstimmenden Temp. wird die Atomwärme für die verschiedenen Metalle sehr angenähert gleich. Die Regel von DULONG u. PETIT gilt also nur für diese übereinstimmenden Zustände, d. h. bei absoluten Temp., welche den Temp. T_M proportional sind. Ferner ergibt sich, daß auch die Atomentropien bei solchen Temp. gleich sind, welche den Temp. T_M proportional sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 241—43. 26/7. [19/7.] J. MEYER.

P. Ehrenfest und V. Trkal, *Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf begründete Berechnung der chemischen Konstanten*. Vff. wollen eine Ableitung der chemischen Konstante geben, die nicht von Eigenschaften des Kondensats, sondern nur von solchen des Gases Gebrauch macht. In den älteren Ableitungen bleibt meist unklar, wie in die thermodynamische Wahrscheinlichkeit die Anzahl der Moleküle eingeht. Vff. bemühen sich, diesen Punkt besonders zu klären, indem sie die Molekülzahl durch einen umkehrbaren Prozeß verändern und dann den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten mit der zugehörigen Entropieänderung vergleichen. So wird man auf die Gasdissoziation als einen Prozeß geführt, der imstande ist, die Anzahl der Moleküle zu verändern. Dies erscheint auch insofern natürlich, als die chemische Konstante ihrer Bedeutung nach ja gerade die Gasgleichgewichte fixiert. Die Quantentheorie dient dabei dazu, zu zeigen, welcher von den verschiedenen denkbaren Dissoziationszuständen relativ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. Bei der Behandlung des Problems nach den Methoden der statistischen Mechanik ergibt sich ein Einfluß nicht nur der M . und der Trägheitsmomente der Moleküle auf die chemische Konstante, sondern auch ein solcher der mit der Symmetrie des Moleküls zusammenhängenden Symmetriezahl, weil die Unabhängigkeit der einzelnen Freiheitsgrade des Moleküls voneinander offenbar mit den Symmetrieverhältnissen zusammenhängt. Es werden nur entweder vollkommen wirksame oder vollkommen unwirksame Freiheitsgrade angenommen, d. h., es werden solche Temperaturgebiete von der Betrachtung ausgeschlossen, bei denen die Energie einzelner Freiheitsgrade quantenmäßig beschränkt ist, ohne jedoch praktisch bereits vollständig verschwunden zu sein. Bei Anwendung der PLANCKSchen Theorie des Phasenraumes wird zwischen dem Phasenraum des einzelnen Moleküls u. demjenigen des gesamten Gasmodelles unterschieden. Der Grad der Unbestimmtheit in der chemischen Konstante ist bei der statistischen Betrachtung der gleiche, wie bei der thermodynamischen. Zum Schluß besprechen Vff. kritisch eine Anzahl älterer Ableitungen der chemischen Konstanten aus der Quantentheorie. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 906—29. 28/2.) BYK.

J. Tresling, *Ableitung einer Formel für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei Gasreaktionen aus einem molekularmechanischen Bilde*. Das benutzte Bild der Dissoziation ist im Anschluß an BOLTZMANN das folgende. Ein Atom, etwa das des Jods, sei ein Kraftzentrum, das auf ein benachbartes Jodatom so lange eine Wrkg. ausübt, als der Abstand der beiden zwischen a und d a

liegt. Die Wrkg. soll derartig sein, daß beim Durchschreiten der Zone *da* das Potential der Kraft von 0 bis ψ abnimmt. Atompaaire, deren Abstand kleiner ist als *a*, werden als indissoziierte Jodmoleküle angesehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 1024—30. 27/3., Delft Naturwissenschaftliches Lab.)

BYK.

H. A. Daynes, *Der Prozeß der Diffusion durch eine Kautschukmembran hindurch*. Die Unters. wurde mit Rücksicht auf die Verwendung von Kautschukmembranen in der Luftschiffahrt, besonders während des Krieges vorgenommen, wo es sich in erster Linie um die Diffusion von Wasserstoff durch derartige Membranen handelte, die ein allmähliches Entweichen des Ballonfüllgases herbeiführen können. Die theoretischen Vorstellungen über die Diffusion, die man sich bisher gebildet hat, unterscheiden sich wesentlich dadurch, ob man den Widerstand gegen die Diffusion der Oberfläche oder dem Inneren der Membran zuschreibt. Die vom Vf. untersuchten Schichten hatten eine Dicke von 0,03—1,6 mm. Bei einer Versuchsreihe fand die Diffusion ins Vakuum hinein, bei einer anderen in ein zweites Gas hinein statt. Es werden die Bedingungen dafür angegeben, daß man von einer bestimmten H_2 -Konz. an einer gegebenen Stelle der Kautschukmembran sprechen kann, und daß die Diffusion des Gases durch Kautschuk nach denselben Grundsätzen berechenbar wird wie die zweier Gase ineinander. Der für die Diffusionsvers. benutzte App. besteht aus einer Luftkammer mit einem Flansch, auf welchem das zu prüfende Material aufliegt, und einer H_2 -Kammer, welche ebenfalls einen Flansch trägt, der gemeinschaftlich mit dem ersten Flansch das Unters.-Objekt umfaßt. Endlich umfaßt der App. ein sogenanntes Katharometer, d. h. ein Instrument, das gestattet, in jedem Augenblick die Zus. eines H_2 -Luftgemisches direkt abzulesen. Die mit dem App. ausgeführten Verss. will Vf. noch durchaus nicht als endgültig bezeichnen. Die benutzten Kautschukmembranen waren aus reinem Paragummi hergestellt und vulkanisiert. Zur Berechnung der Permeabilität aus den Konzentrationsänderungen der Gase ist zu berücksichtigen, daß die Dicke der Membran nicht gegen ihren Durchmesser zu vernachlässigen war. Es war infolgedessen eine Randkorrektion erforderlich, die schätzungsweise angebracht wurde. Für die Temp. wurden zwei verschiedene Arten von Korrekturen angebracht. Das ganze Verh. der Schichten bestätigt die Annahme, daß man es mit einem einfachen Diffusionsproz. zu tun hat. Man kann zugleich schnell u. bequem die Absorptions- und Diffusionskonstante eines Materials für ein Gas messen. Für Kautschuk und H_2 wurde als Diffusionskonstante $11,4 \cdot 10^{-6}$ cm/sek. bei 20° erhalten. Der Absorptionskoeffizient betrug 0,035 bei n. Druck und 20° . Der Absorptionskoeffizient hat einen niedrigen Temp.-Koeffizienten von etwa 0,5% pro Grad, während derjenige der Diffusionskonstante erheblich höher ist. Die Methode wurde von H_2 auch auf N_2 , O_2 , CO_2 , NO und NH_3 ausgedehnt. Der stationäre Zustand wurde stets langsamer erreicht als für H_2 . Die Verss. dauerten hier länger und wurden durch die Veränderung der Membranen während derselben erschwert. Die Art der Absorption der einzelnen Gase hängt mit der größeren Nähe oder Entfernung vom kritischen Zustand zusammen. Der gesamte Diffusionsprozeß ist nur zu verstehen, wenn man Permeabilität, Absorptionskoeffizient und Diffusionskonstante in Rücksicht zieht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 286—307. 1/6. [5/1.])

BYK.

B. Anorganische Chemie.

Eugène Wourtsel, *Über die Anwendung des Gesetzes der Grenzdichten auf leicht zu verflüssigende Gase und über das Atomgewicht des Schwefels*. Im Anschluß an eine frühere Unters. über die Anwendung des Gesetzes der Grenzdichten auf leicht-kondensierbare Gase (Journ. de Chim. physique 11. 29; C. 1912. I. 1752) u.

an eine Unters. GUYE über die Berechnung der Abweichungen vom AVOGADROschen Gesetze (Journ. de Chim. physique 17. 141; C. 1919. III. 475) unterzieht Vf. die Ergebnisse von JAQUEROD u. SCHEUER (Mém. Soc. Phys. Gen. 35. 660. [1908]) über das Gewicht eines Normalliters SO_2 , einer Neuberechnung und gelangt zu dem Werte $M_{\text{SO}_2} = 64,059$, woraus sich dann das *At.-Gew. des Schwefels zu 32,059* ergibt. (Journ. de Chim. physique 18. 142—50. 31/7. [März] Paris.) J. MEYER.

J. N. Collie, *Bemerkungen über Krypton und Xenon*. Gelegentlich von Verss. über diese beiden Gase wurden am roten Ende des Spektrums bisher nicht gemessene Linien bemerkt. Die Wellenlänge wurde optisch, nicht photographisch bestimmt. Genauer wurde die Erscheinung untersucht, daß eine Xe-haltige Röhre während der Entladung sich durch Zerstäubung der Elektrode schwärzt u. zugleich gasleer wird. Das von dem Metall aufgenommene Xe kann ihm nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Lösen in Natriumhydrat entzogen werden. Als Elektroden wurden gebraucht Pt, Al, Cu, die den Effekt in der genannten Reihenfolge in abnehmender Stärke zeigen. Vf. zieht die Möglichkeit in Betracht, daß das Xe in Form einer Verb. aufgelöst wird, wenn er diese freilich auch nicht identifiziert hat. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 349—54. 1/7. [6/4.]) BYK.

N. H. Kolkmeijer, *Bemerkung zur Existenz oder Nichtexistenz von Bindungselektronen im Diamant*. Gegenüber DEBYE und SCHERRER (Physikal. Ztschr. 19. 476; C. 1919. I. 323) meint Vf., daß Beobachtungen an Diamant allein eine Entscheidung der Frage nicht herbeiführen könnten, sondern daß dafür auch solche an anderen vierwertigen Elementen, Si, Ti und grauem Sn, erforderlich seien. Es hängt nämlich die Reflexion der Röntgenstrahlen nicht nur von den eventuellen Bindungselektronen allein ab, sondern auch von Elektronen unmittelbar in der Nähe des Kernes. Ferner hängen die Intensitäten der von den verschiedenen Flächen reflektierten Röntgenstrahlenbündel nicht nur von dem Strukturfaktor ab, sondern auch von dem Polarisationsfaktor, dem Flächenzahlfaktor, dem Temp.-Faktor und von dem sogenannten Summierungs faktor nach DEBYE und SCHERRER. Eine endgültige Antwort vermag Vf. trotz angestellter Berechnungen mangels genügender vorliegender Beobachtungsdaten noch nicht zu geben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 767—75. 31/1. Lab. für Naturwissenschaft u. Physikal. Chemie an der Tierarzneischule.) BYK.

T. R. Merton, *Über die Struktur der Balmerreihe der Wasserstofflinien*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 96. 382; C. 1920. I. 768). Vf. stellte Beobachtungen an den H_α - und H_β -Linien mit einem Stufengitter an. Das Verh. der H_α -Linien bei hoher Dispersion hängt sehr von den kleinsten Mengen von Verunreinigungen des Gases ab. Achtet man darauf, so lassen sich beide Linien (H_α und H_β) als deutliche Dubletts beobachten, die in breite unsymmetrische Linien übergeführt werden können, die keine bestimmte Struktur mehr haben. Die Bedingungen dieses Überganges werden qualitativ beschrieben. Bei der schärfsten Auflösung der Linien wurde der Grad der Auflösung quantitativ gemessen. Bei H_α ist in diesem günstigsten Falle die Trennung der Komponenten 0,145 Ångström, ihre Halbbreite 0,028. Die Intensitäten der Komponenten stehen im Verhältnis 10 : 4,6 zueinander. Für H_β sind die entsprechenden Zahlen 0,093, 0,045. Ein Intensitätsverhältnis wird hier nicht angegeben. Die Linien lassen sich nicht als einfache Dubletts deuten. Ihre Feinstruktur scheint keine unveränderliche zu sein. Wahrscheinlich besteht sowohl H_α wie H_β aus mindestens drei Komponenten, die ihre relative Intensität je nach den Bedingungen außerordentlich stark verändern. Eine dieser Komponenten, sowohl bei H_α wie bei H_β , scheint von den Hauptkomponenten der Linien durch eine konstante Wellenlängendifferenz getrennt zu sein, wobei diese abgesonderten Komponenten besonders in unreinem H_2 hervortreten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 307—20. 1/6. [23/3.]) BYK.

A. Smits, *Das elektromotorische Verhalten von Aluminium I.* Die Arbeit behandelt die Ventilwrkg. des Al. Die Theorie der elektromotorischen Gleichgewichte vermag diese nach den gleichen Prinzipien zu erklären, wie die Polarisationserscheinungen an anderen Metallen. O_2 u. H_2 wirken als negative Katalysatoren bei Einstellung des inneren Metallgleichgewichtes, und so üben die geringen Mengen O_2 , die das Metall durch anodische Polarisation aufnimmt, stark verzögernde Wrkkg. aus. Die Metalloberfläche wird sehr arm an Ionen und Elektronen und geht dadurch in einen metalloïdähnlichen Zustand von geringem Leitvermögen über. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 930—35. 28/2. [30/1.] Amsterdam, Allgemeines und anorgan. chemisches Lab. d. Univ.) BYK.

D. Organische Chemie.

Maurice Prud'homme, *Die Siedetemperaturen, die kritischen Temperaturen und Drucke in den homologen Reihen.* (Journ. de Chim. physique 17. 325; C. 1919. III. 773). Bezeichnet T_1 den absol. Kp. unter gewöhnlichem Druck und T_c die kritische Temp., so nimmt in jeder homologen Reihe das Verhältnis T_1/T_c mit jedem Gliede zu. Für ein Glied wird dies Verhältnis gleich 0,66 oder sehr nahe. Die Differenz $T_c - T_1$ nimmt stetig zu oder ab, je nachdem man es mit Paraffinen oder Olefinen oder aromatischen KW-stoffen, Alkoholen oder Äthern zu tun hat. Multipliziert oder dividiert man T_1/T_c mit $(T_c - T_1)$, so bekommt man in jeder Reihe eine Konstante. Für isomere Äther ist der Ausdruck $\frac{T_2 - T_1}{T_c - T_2}$ konstant, wenn T_1 und T_2 die Kp. bei verschiedenen Drucken sind. In den homologen Reihen vermindern sich mit steigenden Gliedern die kritischen Drucke, während die kritischen Temp. steigen. $T_c - T_1$ ist eine Exponentialfunktion des kritischen Druckes. Die Einführung der Halogene in einen KW-stoff liefert für T_1/T_c und $\frac{T_c}{T_c - T_1}$ konstante Werte, unabhängig von der Natur des Halogens. (Journ. de Chim. physique 18. 94—102. 31/7. [Jan.] Paris.) J. MEYER.

Böeseken, W. F. Brandma und H. A. J. Schoutissen, *Die Geschwindigkeit der Diazotierungsreaktion als Beitrag zur Frage der Substitution im Benzolkern.* Neben der Frage, wie weit bereits vorhandene Gruppen im Benzolkern den Eintritt neuer Gruppen beeinflussen, wird auch die zu erörtern sein, wie sich dabei die Individualität der neu eintretenden Gruppe bemerklich macht. Die Frage wird experimentell mit Hilfe der Geschwindigkeit der Diazotierung untersucht. Die früheren Unters. ergeben als allgemeines Resultat, daß die Diazotierungsrk. eine hohe Geschwindigkeit hat und bimolekular ist. Da sie in Abwesenheit von HCl nicht eintritt, sind folgende Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Die Diazotierung muß in den zu vergleichenden Fällen unter genau den gleichen Umständen stattfinden, insbesondere muß stets ein kleiner, aber konstanter Überschuß von HCl zugegen sein. Es muß stets so viel SCHÄFFERSches Salz zugefügt werden, daß man sicher ist, die Diazotierung sei vollständig. Es wurde mit einem Colorimeter gearbeitet, wobei die entstehenden Azofarbstoffe bei den angewandten Verdünnungen das BEERSche Gesetz folgten. Die umgesetzten Amine waren Anilin, *m*-Xylidin, *o*-, *m*-, *p*-Toluidin, *o*-, *m*-, *p*-Chloranilin, *o*-, *m*-, *p*-Bromanilin, *o*-, *m*-, *p*-Jodanilin, Orthanilsäure, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Anthranilsäure, *p*-, *m*-Amidobenzoensäure, *m*-Nitrilanilin. Die Diazotierung erweist sich in allen Fällen als bimolekular. Wird in Anilin eine bestimmte Gruppe eingeführt, so beeinflußt sie die Diazotierungsgeschwindigkeit des *o*-Derivats am stärksten, hierauf folgt das *p*- und dann das *m*-Derivat. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 28. 936—53. 28/2. Delft, Lab. für organ. Chemie a. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Jean Timmermans, *Das reine Propan; Gewicht des Normalliters.* Das verwendete Propan wurde nach LEBEAU durch Einw. von Natriumammonium auf Propyljodid und nach FRANKLAND u. KOLBE durch Einw. von Na auf Butyronitril dargestellt und sorgfältig gereinigt. Das Gewicht eines Normalliters Propan ergab sich für beide Präparate zu 2,0200. Zur Best. des At. Gew. des C sind noch die kritischen Daten oder der Kompressibilitätskoeffizient des Propans zu bestimmen. (Journ. de Chim. physique 18. 133—41. 31/7. [1/2.] Brüssel.) J. MEYER.

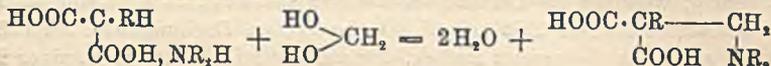
A. Boutaric, *Bestimmung der Löslichkeit des Acroleins in Wasser und des Wassers in Acrolein bei verschiedenen Temperaturen.* Es werden die gegenseitigen Löslichkeiten von W. und Acrolein zwischen -10 und $+55^\circ$ bestimmt und tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Der Wassergehalt der beiden Schichten in Gramm auf 100 g der Schicht ist bei 0° 4,67 und 79,36, bei 10° 5,60 u. 29,20, bei 20° 6,77 und 78,95, bei 30° 8,14 und 78,67, bei 40° 10,00 und 78,16, bei 50° 12,38 und 77,04. Es wurde dann der Einfluß geringer Mengen von *Hydrochinon* u. von *Gallussäure* auf die Löslichkeit untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit des Acroleins in W. dadurch vermindert, die des W. in Acrolein aber erhöht wird. (Journ. de Chim. physique 18. 126—32. 31/7. Paris, Lab. des Prof. MOUREAU, Collège de France) J. MEYER.

B. Kremann, *Beiträge zum Schmelzen und Erstarren der Fette.* In allgemein verständlicher Form wird die Phasentheorie und ihre Anwendung auf Systeme, die aus Fetten bestehen, dargelegt. Nach einer Besprechung der Zweikomponentensysteme und ihrer Schmelzkurven, sowie der Dreikomponentensysteme und ihrer Schmelzflächen werden die binären und ternären Gemische von *Stearin*-, *Palmitin*- und *Ölsäure*, *Tripalmitin*, *Tristearin*, *Triolein* auf Grund der Unters. des Vf. und seiner Mitarbeiter und anderer Forscher erörtert. (Öl- u. Fettind. 2. 108—11. 1/4. 132—33 15/4. 156—60. 1/5. 179—83. 15/5. 204—7. 1/6. 228—30. 15/6. 254—57. 1/7. [Febr.] Graz.) J. MEYER.

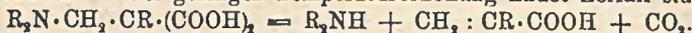
A. Blanchetière, *Über die weinsauren Verbindungen des Antimons.* Da über die Einw. von *Antimonhydroxyd* auf *d-Weinsäure* in der Literatur die widersprechendsten Angaben vorliegen, hat Vf. den Gegenstand einer erneuten Bearbeitung unterzogen. Fein verteiltes, durch Eintragen von SbCl_3 Lsg. in NH_3 in der Kälte bereitetes Antimonhydroxyd löst sich in 2 n. Weinsäurelsg. äußerst langsam. Der Verlauf der Auflösung, die zunächst rasch, dann immer langsamer erfolgt, spricht für die Annahme von JUNGLEISCH (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 40. 98), daß man es mit einer Veresterung und nicht mit Salzbildung zu tun hat. Die Löslichkeit ist in der Wärme geringer als in der Kälte. Bei Zimmertemp. betrug das Verhältnis von Weinsäure zu gelöstem Sb nach 754 Stdn. $T/\text{Sb} = 1,76$, und es ist daher unverständlich, wie BAUDRAN (Étude sur les émétiques, Thèse de Pharmacie, Paris 1900) zu einer *Distibioweinsäure* gelangen konnte. In *Traubensäure* löst sich Antimonhydroxyd noch langsamer als in Weinsäure. Durch Eindampfen der so erhaltenen Lsgg. gelangt man zu sirupösen Gemischen von *Monostibioweinsäure* u. freier Weinsäure, deren Zus. je nach den Bedingungen wechselt. Bisweilen erhaltene Krystalle, wie das übersaure Salz $\text{HO}\cdot\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2$ von PÉLIGOT (Ann. de Chimie [3] 20. 283) sind in Wirklichkeit feste Lsgg., wie sich aus der Unters. der analogen, aus *Traubensäure* dargestellten Prodd. ergibt, die sich infolge ihres pulverförmigen Charakters besser fraktionieren lassen. Extrahiert man die beim Eindampfen der weinsauren oder traubensauren Lsgg. von Antimonhydroxyd hinterbleibenden Massen mit absol. A. oder Aceton, so bleiben *Monostibiocensäure*, bezw. die in W. unl. *Monostibiotraubensäure*, beide der Zus. $(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ungelöst zurück; durch Erhitzen auf $100\text{--}105^\circ$ werden beide Verbb. wasserfrei. Vers., durch Fällen der Lsgg. der beschriebenen Massen durch verschiedene Lösungsmittel, wie Ä., Aceton oder Essigester, zu Verbb. von konstanter Zus. zu gelangen,

scheiterten. Es schien sich in allen Fällen Monostibiweinsäure in Form eines hydrophilen Kolloids auszuscheiden, das wechselnde Mengen von Weinsäure in Lsg. hielt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 477—90. 20/6. [24/3.]) RICHTER.

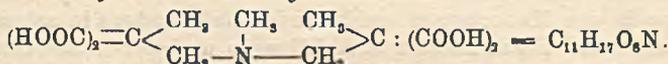
C. Mannich und B. Kather †, *Über die Synthese einiger β -Aminosäuren aus malonsaurem Amin und Formaldehyd.* Bei der Einw. von CH_2O auf malonsaures Amin entsteht eine Aminosäure:



Die Rk. gelingt am besten, wenn man monoalkylierte Malonsäure u. sekundäres Amin verwendet. — Bei geringer Temperaturerhöhung findet Zerfall statt:



Versuche. *Dimethylaminodimethylmalonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = (\text{HOOC})_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Unter Eiskühlung die Komponenten miteinander vermischt. Nachdem man aus dem Eis herausgenommen, erstarrt die Lsg. bald zu einem Krystallbrei. Ll. in W., unl. in A. und Ä. Kleine Prismen aus verd. A. F. unscharf gegen 98° . — *Methylimino-bis-dimethylmalonsäure*:



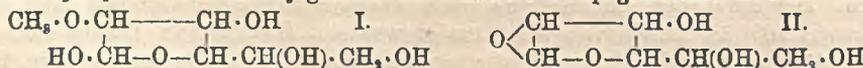
Die beim Stehen über Nacht entstandene zähe, schleimige M. wurde in 80 ccm 2-n. KOH gel., das Prod. durch HCl krystallinisch gefällt. Wl. in A. u. W. Bei $83\text{--}84^\circ$ zers. sich die Substanz unter Aufschäumen. Auch bei Zimmertemp. ist sie nicht unbegrenzt haltbar. — β,β' -*Tetramethyldiaminoisobuttersäure*, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2]_2\text{:CH}\cdot\text{COOH}$. Nach 24 Stdn. das alkal. reagierende Gemisch eingedampft, der sirupartige Rückstand mit konz. HCl versetzt und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle wurden zur Reinigung mit einigen ccm A. angerieben und Aceton so lange zugesetzt, als die Fällung krystallinisch blieb. Das *Hydrochlorid*, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$, ist sl. in W., wl. in A. und CH_3OH , unl. in Aceton. Aus verd. A. feine Nadeln, F. 169° . Mit HgCl_2 ein swl. Doppelsalz. Die *freie Aminosäure*, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, ist ll. in W., A. und CH_3OH , unl. in Aceton. Aus wenig A. feine, zu Büscheln angeordnete Nadeln, F. 139° . — Bei der Einw. von CH_2O (2 Mol.) auf Malonsäure (1 Mol.) und Methylamin (1 Mol.) tritt in wss. Lsg. leicht Kondensation ein. In geringer Ausbeute ein *Golddoppelsalz*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, HAuCl_4 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1368—71. 18/9. [17/5.] Frankfurt a/M.) SONN.

Vlad. Škola, *Über die Zersetzung der Glutaminsäure und ihrer Salze bei Wärme.* Der F. der d-Glutaminsäure ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig; auch durch Trocknen bei 110° treten Umsetzungen ein, die sich in einem Sinken des F. äußern. Kocht man eine ca. 3%ige Lsg. von d-Glutaminsäure unter Rückfluß 70 Stdn., so sinkt die Acidität der Lsg., die anfängliche Rechtsdrehung schlägt in Linksdrehung um, u. beim Einengen der Lsg. krystallisiert fast 100%ige linksdrehende *Glutaminsäure* aus. Die in W. sl. Glutaminsäure krystallisiert nur aus reinen Lsgg.; aus einer Lsg. äquivalenter Mengen von Glutaminsäure u. Glutaminsäure krystallisiert keine der beiden Säuren. Die entstehende Verb., vermutlich glutaminsaure Glutaminsäure, bildet einen nicht krystallisierenden Sirup, der durch W. hydrolysiert wird, so daß durch Extraktion mit Ä. beide Komponenten isoliert werden können. Die Entstehung dieses Salzes beim Umkrystallisieren der Glutaminsäure aus W. ist die Ursache der großen Verluste beim Reinigen von Glutaminsäure. Die Herst. der Glutaminsäure kann durch Erhitzen der Lsg. auf 130° bis höchstens 160° im Autoklaven beschleunigt werden. HABERMANN (LIEBIGS Ann. 179. 251) erhielt durch Einengen einer mit NH_3 übersättigten Glutaminsäurelsg. im Vakuum über H_2SO_4 sekundäres glutaminsaures $\text{NH}_4(\text{NH}_4)_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$; die Vff. erhielten

auch beim Eindunsten der Lsg. über festem NaOH bei n. Druck wie MENOZZI und APPIANI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [4] 7. I. 33; C. 91. I. 654) nur primäres Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$. Bei der Titration von Glutaminsäure gegen Phenolphthalein wird etwas mehr NaOH verbraucht, als sich für eine einbasische Säure berechnet. Bei der Formoltitration verhält sich Glutaminsäure wie eine nicht ganz zweibasische Säure. Dagegen ruft Formaldehyd bei *Glutaminsäure* kaum ein Ansteigen der Acidität hervor, wodurch die Lactamformel dieser Säure erneut bewiesen ist. Kocht man Glutaminsäure längere Zeit mit H_2SO_4 , so gehen Drehung und Acidität allmählich bis zu einem Grenzwert zurück, der um so tiefer liegt, je weniger H_2SO_4 die Lsg. enthält. Die Menge der gebildeten Glutaminsäure betrug bei einer Lsg., die in 100 ccm 3,5 g Glutaminsäure und 7,68 g H_2SO_4 enthielt, 6% der Glutaminsäure. Außer der Lactamisation gehen in Lsgg., die 20% H_2SO_4 enthalten, noch andere Rkk. vor sich, die ein langsames Sinken der Drehung zur Folge haben. Wie H_2SO_4 hält auch HCl die Lactamisation der Glutaminsäure hintan. *Glutaminsäure* wird durch HCl in der Kälte äußerst langsam, rascher in der Wärme zu Glutaminsäure aufgespalten. Eine meßbare Racemisierung oder irgendwelche Zers. tritt hierbei nicht ein. Auf diesem Wege läßt sich die beim Umkrystallisieren der Glutaminsäure in den Mutterlaugen verbleibende Glutaminsäure in salzsaure Glutaminsäure überführen. Die in Melasse u. Abfallauren nach der Melasseentzuckerung enthaltene Glutaminsäure auf diesem Wege in Glutaminsäure zu verwandeln gelingt nicht, da gleichzeitig der Invertzucker in Rk. tritt u. schwarze Kondensationsprodd. entstehen. Bei gleicher Konz. verhindert HCl infolge ihrer größeren Dissoziation die Lactamisation der Glutaminsäure viel wirksamer als H_2SO_4 , was für die Beurteilung der bei der *Hydrolyse von Eiweißkörpern* durch verschiedene Säuren erhaltenen Ergebnisse von Wichtigkeit ist. Abschließend wird eine Übersicht über die Resultate der eigenen Verss. und die Angaben der Literatur gegeben. (Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak Rep. 44. 347—51. 12/8. 363—68. 26/8. 369—74. 2/9. Prag, Versuchsstat. f. Zuckerind.)

RICHTER.

Amé Pictet und Pierre Castan, Über das Glucosan. Die Reindarst. des zuerst von GÉLIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 51. 331; Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1860. 510) erhaltenen Glucosans gelingt durch Erhitzen von *Glucose* unter 15 mm Druck auf 150—155°, Entfernung unveränderter *Glucose* durch kurzes Erwärmen mit absol. A. u. Umkrystallisieren aus absol. CH_3OH . Farblose Blättchen; Ausbeute 92% der Theorie. Das kryoskopisch ermittelte Mol.-Gew. stimmt auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. F. 108—109°. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Verflüssigt sich an feuchter Luft, ohne sich in *Glucose* zurückzuverwandeln; sl. in W., zll. in CH_3OH und Essigsäure, wl. in A., sonst unl. $\alpha = +69,8^\circ$ (in W.; $p = 3,84\%$). Schmeckt bitter. Liefert ein Tribenzoylderivat. Reduziert alkal. Kupferlsg., rötet aber fuchsinschweflige Säure nicht. Liefert bei kurzem Kochen mit W. d-Glucose. Löst sich in konz. HCl u. HBr unter Wärmeentw., anscheinend unter B. von Halogenglucose. Wird von methylalkoh. NH_3 viel leichter als von reinem CH_3OH aufgenommen; beim Abdampfen der Lsg. hinterbleibt eine basische, krystallisierte Verb., die mit Glucosamin und Isoglucosamin nicht identisch ist. Mit methylalkoh. HCl entsteht quantitativ α -Methylglucosid. Addiert bei Zimmertemp. NaHSO_3 . Das Glucosan unterscheidet sich durch diese Eigenschaften deutlich von Lävoglucosan und ähnelt dem Äthylenoxyd. Liefert mit 1 At. Na in CH_3OH einen weißen, voluminösen Nd., bestehend aus der Na-Verb. einer *Monomethylglucose*, aus der durch Zers. mit stark verd. H_2SO_4 die freie Methylglucose als farbloser Sirup gewonnen wurde. Redu-



ziert sehr leicht alkal. Kupferlsg., liefert aber kein Osazon. Sie besitzt daher die

Konst. I., woraus für Glucosan die Konst. II. folgt. (Wird fortgesetzt.) (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 243—45. [26/7.*]) RICHTER.

P. Luckey, *Graphische Rechentafel für den Zustand von Gasen*. Die Rechentafel stellt den Zustand des idealen Gases, des H_2 und der CO_2 dar. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 33. 128—31. Juli.) BYK.

Hans Th. Bucherer, *Bemerkungen zu der Arbeit von Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, II. Resorcin*. (Vgl. FUCHS und ELSNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 886; C. 1920. III. 134.) Die Auffassung der aus 1 Mol. Resorcin und 3 Mol. Disulfit entstehenden Verb. als 3,5-Diketohexamethylen-sulfosture-1 ist durchaus verfehlt. Die auffallende Beständigkeit dieser Verb. gegen kochende verd. Mineralsäuren stellt sie auf die gleiche Stufe wie die vom Vf. untersuchten SO_2 -Ester 1- und 2-wertiger Phenole, während Ketondisulfite außerordentlich leicht zersetzlich sind. Verbb. ringförmiger Systeme mit 2 oder 3 Mol. Disulfit kommen auch ohne Mitwrkg. von CO-Gruppen leicht zustande, wie das Beispiel der von BUCHERER u. SCHENKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1350; C. 1908. I. 2177) dargestellten Pyridinverb. $C_6H_5N, 3NaHSO_3, 2H_2O$ lehrt. Die Annahme von FUCHS u. ELSNER, daß Vf. die Bearbeitung der Sulfitrkk. aufgegeben habe (vgl. auch BUCHERER, Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1073; C. 1904. II. 863), ist irrtümlich (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1457—59. 18/9. [18/6.] Charlottenburg, Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) RICHTER.

J. Herzig und S. Zeisel, *Zur Tautomerie des Resorcins*. (Vgl. auch BUCHERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1457; vorst. Ref.) Die Tautomerie des Resorcins ist bereits vor FUCHS und ELSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 886; C. 1920. III. 134) von den Vf. einwandfrei nachgewiesen worden (vgl. Monatshefte f. Chemie 10. 147; 11. 291). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1518. 18/9. [30/6.]) RICHTER.

Julius v. Braun, *Zur Darstellung der Tropasäure aus Formylphenylessigester*. Da MC KENZIE und WOOD (Journ. Chem. Soc. London 115. 828; C. 1920. I. 629) bei der Darst. von Tropasäure nach v. BRAUN und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 252; C. 1918. I. 549) nur 16—30% Ausbeute erzielt haben, haben sie nicht die richtigen Bedingungen getroffen oder mit wenig aktivem Al-Amalgam gearbeitet. Aus den vom Vf. mitgeteilten Zahlen ergibt sich eine Ausbeute von ca. 53% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1409. 18/9. [5/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) RICHTER.

P. J. Montagne, *Einige Bemerkungen über die relative Beweglichkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen*. Die Bemerkungen beziehen sich auf das Verhalten der substituierenden Gruppen in Benzophenon gegenüber alkoh. Kali, sowie auf α -Glykole. (Chem. Weekblad 17. 378—82. 17/7. 414—17. 7/8. [Mai.] Leiden.) BYK.

A. Mailhe, *Katalytische Verseifung der Nitrile*. Nitrile lassen sich auf trockenem Wege durch Wasserdampf bei 420° über ThO_2 leicht zu den entsprechenden Säuren verseifen; ein Teil des Nitrils bleibt unverändert und kann der Rk. von neuem unterworfen werden. Al_2O_3 eignet sich weniger gut zu diesen Verss., da es infolge seiner Leichtigkeit vom Wasserdampf mitgeführt wird. Beschrieben wird die Überführung von Benzonitril, m- u. p-Tolunitril, β -Naphthonitril, Phenylessigsäurenitril, Hydrozimsäurenitril u. Capronitril in die entsprechenden Säuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 245—47. 26/7. [19/7.*]) RICHTER.

Julius v. Braun und Georg Kirschbaum, *Halogenalkylierte aromatische Amine. V. Darstellung von Arylvinyläthern*. (4. Mitt. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1716; C. 1919. III. 814.) In dem Amin $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ läßt sich Br unschwer gegen beliebige Reste OR austauschen. Die aus den so gewonnenen Äthern, $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, mit CH_3J oder Dimethylsulfat entstehenden Additionsprodd. lassen sich in der aromatischen Reihe durch Kochen mit Alkali glatt in

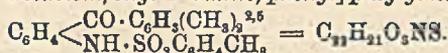
HO·C₆H₄·O·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C₆H₅. B. aus äquimolekularen Mengen Brenzcatechin und Bromäthylmethylanilin in Aceton mit K₂CO₃ oder in A. mit NaO·C₂H₅; von gleichzeitig entstandenem Diäther (s. u.) trennt man durch NaOH. Ausbeute bezogen auf Brenzcatechin 65%. F. 71°, wl. in A. Hydrochlorid, wl. in W., färbt sich bei 140° dunkel, F. 195°. Pikrat, orangefarbene Blättchen, F. 146°, sl. in A. Acetylverb., Öl. — *Jodmethylat*, C₁₆H₃₀O₂NJ. Blättchen aus W., F. 135°. — *Brenzcatechinmonovinyläther*, HO·C₆H₄·O·CH:CH₂. Man kocht das Jodmethylat kurze Zeit mit Alkali und äthert das Dimethylanilin aus. Ausbeute 75%. Farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp. 213°, wl. in Wasser. — *s. Bis-β-(methylphenylamino)-äthyl-äther des Brenzcatechins*, C₆H₅·N(CH₃)·CH₂·CH₂·O·C₆H₄·O·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C₆H₅. B. s. o. Ausbeute ca. 20% auf Brenzcatechin bezogen. Bei Anwendung von 2 Mol. Brombase auf 1 Mol. Phenol steigt die Ausbeute auf 80%. F. 90–91°, wl. in A. Hydrochlorid, ll. in W. Pikrat. Gelbes Pulver, F. 103°, swl. in A. Zeigt vollkommen die Eigenschaften des Dimethylanilins; die von der Verb. ableitbaren Farbstoffe zeigen in der Nuance keine auffallenden Verschiedenheiten von den Dimethylanilinderivaten. — *Jodmethylat*, C₃₈H₃₄O₂N₂J₂. Krystalle aus Wasser, F. 96°. — *Brenzcatechindivinyläther*, C₆H₄·(O·CH:CH₂)₂. In Eis nicht erstarrendes Fl. von scharfem Geruch. Kp. 206–209°. — *Verb. C₆H₅·S·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C₆H₅*. Bei starker Abkühlung nicht erstarrendes, ziemlich geruchloses Öl, Kp.₁₄ 222–224°. Hydrochlorid, Öl. Pikrat. Nadeln aus A., F. 155°, wl. in A. — Pt-Salz des *Chlormethylats*, C₃₃H₄₁N₂S₂Cl₆Pt. Schüppchen aus h. W., F. 155°. — *Jodmethylat*, in w. W. ll., in k. W. swl. Öl. Liefert mit über 90% Ausbeute *Phenylvinylsulfid*, C₆H₅·S·CH:CH₂. Fast farblose Fl. von gewürzigem, an Rettich erinnerndem Geruch. Kp. 200–201°, leicht flüchtig mit Wasserdampf. — *N-β-Amyloxyäthyl-methylanilin*, C₆H₁₁·O·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C₆H₅. Aus Bromäthylmethylanilin und Amylalkohol bei 45-stünd. Erwärmen mit Na. Fl. von ganz schwachem Geruch. Kp.₁₀ 154–156°. Bildet ölige Salze und ein öliges Jodmethylat. Pt-Salz des *Chlormethylats*, C₃₀H₃₅O₂N₂Cl₆Pt. Wird bei 160° dunkel, zers. sich bei 166°. Zll. in h., wl. in k. W. Bei der Spaltung des Jodmethylats mit Alkali entsteht neben Amyloxyäthylmethylanilin in sehr geringer Menge ein N-freies, säureunl. Öl. — *N-β-Rhodanäthyl-methylanilin*, NCS·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C₆H₅. Durch Kochen von Bromäthylmethylanilin mit wss. alkoh. KCNS in fast theoretischer Ausbeute. Gelbliche, ziemlich geruchlose Fl., Kp.₁₀ 186° ohne Umlagerung in die Seufölverb. — *Jodmethylat*, C₁₁H₁₅N₂SJ. Krystalle, F. 137–138°, wl. in k. W. Bei der Dest. der alkal. Lsg. mit Wasserdampf scheint primär ein Gemisch von Dimethylanilin u. *Vinylrhodanid* zu entstehen. Das letztere ist aber anscheinend — wenigstens unter den angewandten Versuchsbedingungen — nicht existenzfähig, könnte jedoch bei Abwesenheit von Alkali möglicherweise isoliert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1399–1408. 18/9. [5/6.] Berlin, Chem. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

RICHTER.

Alfred Schaarschmidt und Johann Herzenberg, *Darstellung von 1,4-Dimethylfluorenon und Versuch, dasselbe in ein Phenanthronderivat überzuführen*. Für die Darst. von 1,4-Dimethylfluorenon wurde zunächst 2'-Amino-2,5-dimethylbenzophenon synthetisiert. Die Verseifung des nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellten [(*p*-Toluolsulfonyl-2'-amino-phenyl)-2,5-xylylketons] lieferte unbefriedigende Ausbeuten, ebenso die HOFMANNsche Umlagerung des *p*-Xylylphthaloylsäureamids; auch der Vers., über das 2'-Nitro-2,5-dimethylbenzophenon zum Ziele zu gelangen, glückte nicht. In sehr guter Ausbeute erhielt man die Verb., als 2'-Brom-2,5-dimethylbenzophenon mit alkoh. NH₃ unter Druck bei 180° erhitzt wurde. Das 1,4-Dimethylfluorenon wurde über das Diazosulfat dargestellt. Neben sehr wenig 2'-Oxy-2,5-dimethylbenzophenon entsteht als Hauptprod. der Rk. 2,5-Dimethylbenzophenon. Bei

der Aufspaltung des 1,4-Dimethylfluorens mit Ätzkali wird nur eine Säure gebildet, und zwar 2,5-Dimethyl-6-phenylbenzoesäure.

Versuche. [(*p*-Toluolsulfonyl-2'-amino)phenyl]-*p*-xylylketon:

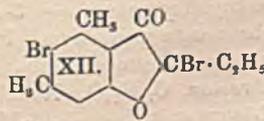
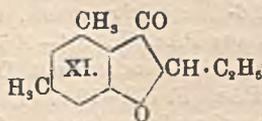
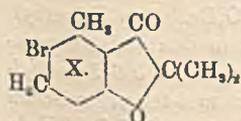
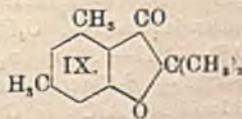
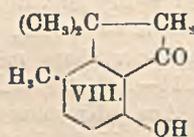
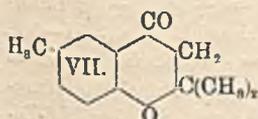
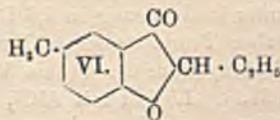
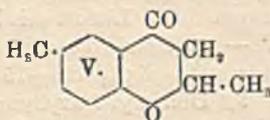
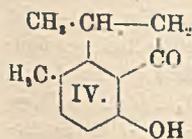
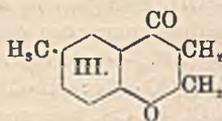
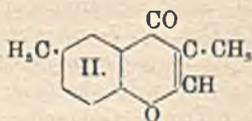
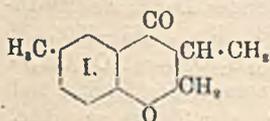


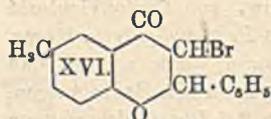
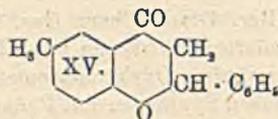
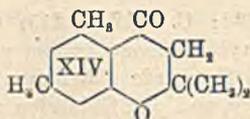
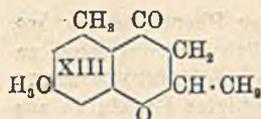
Aus N-*p*-Toluolsulfonylanthrakisäurechlorid und *p*-Xylol bei Ggw. von AlCl_3 . Aus A. + Ä. (1 : 2) farblose Kryställchen, F. 107–108°. — *p*-Xylol-*o*-benzoesäureamid, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. B. aus Säurechlorid + NH_3 . In h. W. suspendiert, durch sd. A. in Lsg. gebracht, beim Abkühlen farblose Nadelchen, F. 149–150°. — *o*-Bromphenyl-*p*-xylylketon, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{OBr}$. B. aus *o*-Brombenzoesäure u. *p*-Xylol nach FRIEDEL-CRAFTS. Aus verd. A. in farblosen, glänzenden Blättchen, F. 46°. Kp.₃ 270 bis 272°; hellgelbes Öl. — 2-Amino-2,5-dimethylbenzophenon. 23 g Bromverb. in 90 cem mit NH_3 k. gesättigtem, absol. A. + 0,5 g CuSO_4 im Autoklaven auf 180–190° (7–8 Stdn.) erhitzt. Ausbeute: 18 g hellgelbes Öl. Durch Verreiben mit A. u. Ä. auf Ton eine kleine Menge fest erhalten. Hellgelbe Substanz, schm. bei 76–78° vollständig zu einer trüben Fl., die sich bei 88–90° plötzlich klärt. — 1,4-Dimethylfluorenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}$. Die Aminoverb. in konz. H_2SO_4 gel., mit Nitrosylschwefelsäure in konz. H_2SO_4 diazotiert (bei 0–5°); auf Eis gegossen, fein verteiltes, trockenes Cu-Pulver hinzugefügt und auf dem Wasserbade mehrere Stdn. erwärmt. Das gebildete Öl, in Ä. aufgenommen, der Ätherauszug mehrere Male mit verd. NaOH ausgeschüttelt (2'-Oxy-2,5-dimethylbenzophenon geht mit brauner Farbe in Lsg.), das Öl nach dem Verdampfen des Ä. fraktioniert destilliert. 1. Fraktion: Kp.₁₀ 255–258° (15 g); 2. Fraktion: Kp.₁₀ 258–262° (7 g). Aus den beiden Fraktionen schieden sich bei 0° schöne gelbe Krystallnadeln (5 g) aus, F. 108°. Das ölige Hauptprod. erwies sich als 2,5-Dimethylbenzophenon. Kp. 312–314°. — 2,5-Dimethyl-6-phenylbenzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Durch Kalischmelze des 1,4-Dimethylfluorens. Aus verd. A. farblose Nadeln, F. 145°. Ließ sich durch 24-stdg. Stehen mit methylalkoh. HCl in der Kälte nicht verestern. Beim Stehen (10–15 Min.) in überschüssiger, konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. das 1,4-Dimethylfluorenon zurückgebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1988–98. 18/9. [5/5.] Berlin, Techn. Hochschule, Techn.-chem. Inst.) SONN.

K. v. Auwers, Untersuchungen über die Ringbildung. Vf. hat jetzt die Bedingungen näher untersucht, unter denen aus Phenolläthern u. den Chloriden oder Bromiden halogenerter und ungesättigter Säuren Cumaranone, Chromanone und Oxyhydrindone entstehen.

I. Ungesättigte Ketone und Chromanone aus *p*-Kresol. (Mitbearbeitet von Elisabeth Lämmerhirt.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 428; C. 1920. I. 831.) Durch eine neue Synthese und durch Überführung in das entsprechende Chroman wird bewiesen, daß der aus α -Bromisobutyro-*p*-kresol mit Dimethyl- oder Diäthylanilin entstehende Körper (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 221; C. 1917. I. 410) nicht das erwartete Trimethylcumaranon, sondern 3,6-Dimethylchromanon (I) ist. Das daraus durch Bromierung u. Behandlung mit Dimethylanilin entstehende 3,6-Dimethylchromon (II.) konnte auch aus *o*-Propio-*p*-kresol durch Kondensation mit Oxal-ester, Verseifung und CO_2 -Abspaltung erhalten werden. Auch die Konstitution des 6-Methylchromanons (III.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2587; C. 1914. II. 1158) wurde in analoger Weise bewiesen. Bei der vorher erwähnten B. des 3,6-Dimethylchromanons muß als Zwischenprod. das ungesättigte Keton, $(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2]^2$, entstehen. Es erhob sich nun die Frage, ob es sich bei dieser Rk. um einen Ausnahmefall handelt. Von anderer Seite ist nämlich gezeigt worden, daß Ketone von der Art des Vinylphenylketons mit AlCl_3 Hydrindone lieferte, während die aus Phenolläthern und Zimtsäurechlorid entstehenden Ketone, $(\text{RO})^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{R})^2$, diese Umlagerung nicht erleiden. Dagegen erhielt AUWERS

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3692; C. 1912. I. 215) aus den Phenolestern α -bromierter Fettsäuren mit AlCl_3 Oxyhydrindone, wobei vermutlich vorübergehend ungesättigte Oxyketone entstehen. Es wurde daher eine Reihe von FRIEDEL-CRAFTSschen Synthesen mit Phenoläthern und den Chloriden ungesättigter Fettsäuren ausgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Einw. von Crotonylchlorid auf p-Kresolmethyläther zunächst der *Methyläther des o-Propenyl-p-kresylketons*, $(\text{CH}_3\text{O})^1(\text{CH}_3)^4\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3)^2$, entsteht. Die weiteren Verss. zeigen, daß unter dem Einfluß überschüssigen AlCl_3 durch Umlagerung, je nach den Bedingungen, mehr oder weniger 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon (IV.) entsteht. 2,6-Dimethylchromanon (V.) und 1-Äthyl-4-methylcumaranon (VI.) finden sich nicht unter den primären Reaktionsprodd.; erstere Verb. entsteht aber aus dem ungesättigten Keton, wenn man dieses mit Alkali in Berührung bringt oder auf hohe Temp. erhitzt. Dagegen konnte aus Crotonsäure-p-kresolester durch Erhitzen mit AlCl_3 nicht das zu erwartende ungesättigte Keton, sondern nur sein Umlagerungsprod. 3,4-Dimethyl-7-oxyhydrindon erhalten werden. Da das α -Bromisobutyro-p-kresol, $(\text{OH})^1(\text{CH}_3)^4\text{C}_6\text{H}_3[\text{CO}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2]^2$, mit Alkalien kein Trimethylcumaranon liefert, sondern nur Br gegen OH austauscht, konnte vermutet werden, daß die gem. Dimethylgruppe den Ringschluß erschwert. Es wurde daher aus p-Kresolmethyläther und β , β -Dimethylacrylsäurechlorid o-Isobutenyl-p-kresylketon, $(\text{OH})^1(\text{CH}_3)^4\text{C}_6\text{H}_3[\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]^2$, dargestellt. Dasselbe liefert mit Alkali 2,2,6-Trimethylchromanon (VII.) Für das Zustandekommen des Sechsrings bildet also die gem. Dimethylgruppe kein Hindernis. Das zu erwartende 1-Isopropyl-4-methylcumaranon konnte auch als Nebenprod. nicht gefunden werden, wohl aber in geringer Menge 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon (VIII.). Bei dieser Gelegenheit wurden die Bedingungen näher untersucht, unter denen Basen oder Säuren das Isobutenylkresylketon in das Chromanon umlagern. Zur näheren Charakteristik wurden ferner die vorher erhaltenen Chromanone in eine Reihe von Derivaten, Chromone, methylierte Chromanole und Chromene verwandelt. Auffallend ist bei den verschiedenen Chromanonen die Gleichförmigkeit ihrer Kpp. Bei der Bromierung der Chromanone entstehen in manchen Fällen zunächst deutlich Enolbromide. Im übrigen zeigen die Chromanone keine Neigung zur Enolisierung; sie lassen sich nicht wie die Cumaranone acylieren.





Experimenteller Teil. β -Chlorisobutyro-p-kresol
Aus p-Kresolmethyläther u. β -Bromisobuttersäurechlorid
in CS_2 mit AlCl_3 . Gelbes Öl. Kp.₁₃ 135–137°. Liefert
in w. A. mit Sodalg. 3,6 Dimethylchromanon (I.). Prismen.
F. 34–35°. — 3-Brom-3,6-dimethylchromanon,

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}$. Durch Bromierung in CS_2 . Prismen aus PAe. F. 70–71°. Ll. in den
gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert mit sd. Dimethylanilin 3,6-Dimethylchromon,
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (II.). Nadeln aus PAe. F. 61–62°. Kp.₇₈₀ 299–301°. Kp.₁₅ 165–168°.
Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — 3,6-Dimethylchromon-2-carbonsäure. Aus
o-Propio-p-kresol u. Oxalsäurediäthylester mit Na und Kochen des Prod. mit konz.
HCl. Bräunliche Nadeln aus CH_3OH . F. 234–236°. Gibt beim Schmelzen 3,6-Di-
methylchromon. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Natriumäthylatlg. in HCOOH
und o-Propio-p-kresol. — p-Nitrophenylhydrazon des o-Propio-p-kresols, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$.
Orangerote Nadeln aus Eg. F. 188–189°. L. in A., Eg. und Bzl. — 6-Methyl-
chromon. Aus 3-Brom-6 methylchromanon beim Kochen mit Dimethylanilin. Prismen
aus PAe. F. 88–89°. Dasselbe entsteht auch auf folgende Weise: 5-Methyl-2-oxy-
benzoylbrenztraubensäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Aus o-Aceto-p-kresol u. Oxalester mit
Na. Nadeln aus A. + W. F. 78–79°. Ll. in den meisten organischen Lösungs-
mitteln. Liefert beim Verseifen mit A. und konz. HCl 6-Methylchromon-2-carbon-
säure (Krystalle aus CH_3OH , F. 258°), die beim Schmelzen u. Destillieren (Kp. 288
bis 289°) 6 Methylchromon liefert.

Crotonylchlorid. Aus Crotonsäure und PCl_3 . Kp. 123–124°. — 2,6-Dimethyl-
chromanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (V). Aus p-Kresolmethyläther und Crotonylchlorid mit AlCl_3
in CS_2 , beim Behandeln des Prod. mit Alkali. Prismen aus PAe. F. 54–55°.
Kp.₇₈₀ 262–263°. Kp.₃₀ 162–163°. Kp._{10,5} 138°. — Monosemicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$.
Prismen aus A. F. 203°. Ll. in h. Eg., unl. in Ä. und Bzl. Gelb l. in w., alkoh.
NaOH, grüngelb in konz. HCl. Als Nebenprod. bei vorstehender Darst. des 2,6-Di-
methylchromanons entsteht 3,4 Dimethyl-7-oxyhydrindon (IV.). Kp.₁₀ 155–156°. F.
53–54°. — o-Propenyl p-kresylketon (o-Crotonyl-p-kresol), $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{HO})^2(\text{CH}_2)^4$
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)^2$. Aus p-Kresolmethyläther und Crotonylchlorid mit 2 Mol.
 AlCl_3 in CS_2 bei gewöhnlicher Temp. Goldgelbe Prismen oder Tafeln aus PAe.,
Nadeln aus CH_3OH . F. 65–66°. Ll. in Ä., Bzl., Eg., zll. in A. Kp. 277–278°
unter Umlagerung in 2,6 Dimethylchromanon. Liefert mit Natronlauge bei gewöhn-
licher Temp. dasselbe Chromanon. — p-Kresolcrotonsäureester. Aus p-Kresol und
Crotonylchlorid auf dem Wasserbade. Öl. Kp.₂₇ 153–155°. D.₄²⁰ 1,059. $n_D^{20} =$
1,5138. Liefert mit AlCl_3 bei 120° 3,4 Dimethyl-7-oxyhydrindon. — β -Chlorbutter-
säure. Aus Crotonsäure und bei –10° gesättigter HCl. Kp.₂₀ 110–113°. D.₄²⁰
1,186. $n_D^{20} = 1,4421$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,22$, für $\gamma - \alpha = +3\%$. — β -Chlorbutter-
säurechlorid, $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_2$. Aus der Säure mit Thionylchlorid. Kp.₂₁ 51–53°.
D.₄²⁰ 1,217–1,220. $n_D^{20} = 1,4511$ –1,4509. $E\Sigma$ für $\alpha = +0,26$, für $\gamma - \alpha =$
 $+4\%$. — β -Chlorisobutyro-p-kresol. Aus p-Kresolmethyläther und β -Chlorbuttersäure-
chlorid mit AlCl_3 in CS_2 . Kp.₂₀ 167–170°. Liefert in h. A. mit Sodalg. 2,6-Di-
methylchromanon. — 3-Brom-2,6-dimethylchromanon, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$. Aus Dimethyl-
chromanon und Brom. Prismen aus PAe. F. 104–105°. Ll. in den meisten orga-
nischen Lösungsmitteln. Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin 2,6-Dimethyl-
chromon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$. Nadeln aus PAe. F. 102–103°. Ll. in den meisten organischen
Lösungsmitteln. — 5-Methyl-2-methoxybenzoylaceton, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5 = (\text{CH}_3\text{O})^2(\text{CH}_2)^5$.

$C_8H_8(CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)^2$. Aus *o*-Aceto-*p*-kresolmethyläther und Essigester mit Natrium. Gelbes, zähes Öl. Kp_{15} 182–183°. D_{20}^4 1,118. $n_D^{20} = 1,5847$. $E\Sigma$ für $\beta - \alpha = +193\%$ für Diketon, $+174\%$ für Ketoenol. Die Substanz besteht also zum größten Teil aus Ketoenol. Liefert beim Kochen mit konz. HJ 2,6-Dimethylchromon. — β, β -Dimethylacrylsäurechlorid. Aus der Säure und PCl_5 . Kp . 142–148°. — 2,2,6-Trimethylchromanon. $C_{12}H_{14}O_2$ (VII). Aus *p*-Kresolmethyläther und β, β -Dimethylacrylsäurechlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 , beim Behandeln des Prod. mit Alkali. Kp_{25-29} 161–162°. — Semicarbazon, $C_{13}H_{17}O_2N_2$. Nadeln aus A. F. 199–200° bei mäßig raschem Erhitzen. Als Nebenprod. bei vorstehender Darst. des Trimethylchromanons entsteht 3,3,4-Trimethyl-7-oxyhydrindon, $C_{12}H_{14}O_2$ (VIII). Prismen aus PAe. F. 67–68°. — Na-Salz, wl. in Natronlauge. — Semicarbazon, $C_{13}H_{17}O_2N_2$. Nadeln aus A. F. 201–202° nach vorheriger Gelbfärbung bei langsamem Erhitzen. Wird am Licht grüngelb. L. in k. Eg. — Isobutenyl-*p*-kresylketon, $C_{12}H_{14}O_2$. Aus *p*-Kresolmethyläther und β, β -Dimethylacrylsäurechlorid mit 2 Mol. $AlCl_3$. Schwefelgelbe Prismen oder Nadeln aus PAe. oder verd. CH_3OH . F. 50–50,5°. Kp_{15} 159–160°. Sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. $D_{20}^{25,4}$ 1,0376. $n_D^{53,3} = 1,57187$. $E\Sigma$ für $\alpha = +2,52$. Lagert sich beim Verreiben mit verd. Natronlauge oder auch bei der Dest. in 2,2,6-Trimethylchromanon um. Liefert bei der Red. mit H_2 und Pd *o*-Isovalero-*p*-kresol. — *o*- β -Chlorisovalero-*p*-kresol, $C_{12}H_{16}O_2Cl$. Aus Isobutenyl-*p*-kresylketon und HCl in Eg. Prismen aus CH_3OH . F. 53–55°. Gelb l. in NaOH, nach kurzer Zeit Umwandlung in 2,2,6-Trimethylchromanon. — *o*- α, β -Dibromisovalero-*p*-kresol, $C_{12}H_{14}O_2Br_2$. Aus Isobutenyl-*p*-kresylketon und Br in CS_2 . Gelbliche Nadeln aus PAe. F. 70–71°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert mit verd. NaOH das weiter unten beschriebene 3-Brom-2,2,6-trimethylchromanon.

3,3-Dibrom-6-methylchromanon, $C_{11}H_9O_2Br_2$. Aus Methylchromanon und Br in CS_2 . Prismen aus PAe. F. 119–120°. Ll. in Bzl., zll. in Eg. u. A. — Oxaminooxim des 6-Methylchromons, $C_{10}H_{12}O_3N_2$. Aus Methylchromon (und NH_2OH ? Der Ref.) in verd. A. Prismen aus CH_3OH . F. 143–144° unter Zers. Wird dann wieder fest. Reagiert basisch u. sauer. — Oxim des 3,6-Dimethylchromanons, $C_{11}H_{16}O_2N$. Nadeln oder Prismen aus CH_3OH . F. 129–130°. Zwl. in k. Bzl. und CH_3OH . — *p*-Nitrophenylhydrazon des 3,6-Dimethylchromanons, $C_{17}H_{17}O_5N_3$. Orangerote Kristalle aus verd. CH_3OH . F. 179°. Ll. in Eg., zll. in Bzl. und Ä. — Oxim des 3,6-Dimethylchromons, $C_{11}H_{11}O_2N$. Prismen aus Bzl. F. 131–132°. Ll. in A., wl. in k. Eg., Ä. und Bzl., l. in verd. NaOH und konz. HCl. — 3,4,6-Trimethylchromanol-4, $C_{13}H_{16}O_2$. Aus 3,6-Dimethylchromanon u. Magnesiummethyljodid. Prismen aus Bzl. F. 123–124°. Ll. in den meisten Lösungsmitteln. Liefert beim Erwärmen mit P_2O_5 3,4,6-Trimethyl- α -chromen, $C_{12}H_{14}O$. Öl. Kp_{13} 137–138°. Wird an der Luft unter Oxydation gallertartig. — Oxim des 2,6-Dimethylchromanons, $C_{11}H_{15}O_2N$. Nadeln aus verd. CH_3OH . F. 135°. — Phenylhydrazon des 2,6-Dimethylchromanons, $C_{17}H_{19}ON_2$. Prismen aus A., die sich bald gelb bis braun färben. F. 133° nach vorheriger Erweichung. Ll. in Bzl., zwl. in k. A. und Eg. — *p*-Nitrophenylhydrazon des 2,6-Dimethylchromanons, $C_{17}H_{17}O_5N_3$. Orangerote Nadeln aus Bzl. Unl. in Ä., wl. in A., ll. in h. Eg. und Bzl. — 3,3-Dibrom-2,6-dimethylchromanon, $C_{11}H_{10}O_2Br_2$. Aus 2,6-Dimethylchromanon u. Br in CS_2 . Prismen aus PAe. F. 100 bis 101°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Oxim des 2,6-Dimethylchromons, $C_{11}H_{11}O_2N$. Nadeln aus Bzl. F. 151–152°. Ll. in A., Ä. u. Eg. — 2,4,6-Trimethylchromanol-4, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus 2,6-Dimethylchromanon und Magnesiummethyljodid. Prismen aus PAe. F. 89–90,5°. Ll. in A., Ä. und Eg., zll. in Bzl. Liefert beim Erwärmen mit P_2O_5 2,4,6-Trimethyl- α -chromen, $C_{12}H_{14}O$. Kp_{25} 138,5–139,5°. Beständiger als die 3,4,6-Trimethylverb. — Oxim des 2,2,6-Trimethylchromanons, $C_{12}H_{16}O_2N$. Prismen aus CH_3OH . F. 130–131°. Ll. in A., Ä.,

Eg. und Bzl. — *p*-Nitrophenylhydrazon des 2,2,6-Trimethylchromanon, $C_{18}H_{19}O_2N_2$. Orangerote Nadeln aus A. F. 202°. Ll. in Eg. und h. Bzl., wl. in Ä. — 3-Brom-2,2,6 dimethylchromanon, $C_{11}H_{13}O_2Br$. Krystalle aus PAe. F. 75–76°. — 3,3-Dibrom-2,2,6-trimethylchromanon, $C_{11}H_{13}O_2Br_2$. Sternförmig verwachsene Nadeln aus PAe. F. 85°.

II. Cumaranone aus symm. *m*-Xylenol. (Mitbearbeitet von H. Schütte.) Die Vff. untersuchen, auf welche Faktoren es zurückzuführen ist, daß das α -Bromisobutyro-*p*-kresol mit den üblichen Mitteln nicht in ein Cumaranon übergeht, sondern als „Ausweichprod.“ ein Chromanol liefert. Zweifellos spielt dabei die Raumerfüllung der gem. Dimethylgruppe eine Rolle. In erster Linie wurde aber die Frage untersucht, ob Art und Stellung der Substituenten im Benzolkern von Einfluß sind. Die Richtung der Verss. war durch die Ergebnisse einer früheren Arbeit (LIEBIGS Ann. 405. 243; C. 1914. II. 638) vorgezeichnet. Es ergab sich, daß bei der Kondensation von symm. *m*-Xylenolmethyläther mit α -Bromisobutyrylbromid als einziges faßbares Prod. 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon (IX.) entsteht. Der Einfluß des Kernsubstituenten drängt also den des gem. Dimethyls völlig zurück. Das Prod. ist gegen Semicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin indifferent, da sämtliche zum CO o-ständige H-Atome substituiert sind. Es wird von Br langsam angegriffen und zuerst in *p*-, dann in *o*-Stellung zum O im Benzolkern substituiert. Auch der Methyläther des *p*-Brom-symm.-*m*-xylenols liefert mit α -Bromisobutyrylbromid hauptsächlich *p*-Bromtetramethylcumaranon (X.). Es wurde noch nachgewiesen, daß *o*- α -Bromisobutyro-*p*-brom-symm.-*m*-xylenol, $C_6H(OH)(CH_3)_3(Br)[CO \cdot CBr(CH_3)_2]^2$, und *o*- α -Bromisobutyro-*o*-*p*-dibrom-symm.-*m*-xylenol, $C_6(OH)(CH_3)_3(Br)_2[CO \cdot CBr(CH_3)_2]^2$, ganz beständige Verb. sind und mit NaOH Cumaranderivate liefern. Diese Verss. beweisen den starken Einfluß der *m*-ständigen Methylgruppen, da diese trotz der in *o*- und *p* Stellung befindlichen Br-Atome doch die B. des Cumaranonringes erzwingen. Außerdem wurden noch Verss. mit *o*-Butyro-symm.-*m*-xylenol angestellt, die, wie zu erwarten, zum 1-Äthyl-3,5-dimethylcumaranon (XI.) führten.

Experimenteller Teil. 1,1,3,5-Tetramethylcumaranon, $C_{11}H_{14}O_2$ (IX.). Aus symm.-*m*-Xylenolmethyläther u. α Bromisobutyrylbromid mit $AlCl_3$ in CS_2 . Nadeln aus CH_3OH . F. 41–42°. Kp₁₂ 130°. Ll. in organischen Lösungsmitteln. D.²⁰ 1,060. $n_D^{20} = 1,5428$. $E\Sigma$ für $\alpha = +1,48$, für $\gamma - \alpha = +94\%$. Entsteht auch aus 1,3,5-Trimethylcumaranon mit Natriumamid und CH_3J . Indifferent gegen Semicarbazid. — 1,1,3,5-Tetramethyl-4-bromcumaranon, $C_{11}H_{13}O_2Br$ (X.). Aus vorstehender Verb. mit Br in CS_2 . Nadeln aus CH_3OH . F. 74,5°. Sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Entsteht auch auf folgendem Wege: *p*-Brom-symm.-*m*-xylenolmethyläther, $C_9H_{11}OBr$. Aus *p*-Bromxylenol mit Dimethylsulfat und NaOH. Kp.₃₀ 137–139°. Nadeln aus PAe. F. 24–25°. Liefert mit α -Bromisobutyrylbromid und $AlCl_3$ 1,1,3,5-Tetramethyl-4-bromcumaranon. — 1,1,3,5-Tetramethyl-4,6-dibromcumaranon, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$. Aus dem Tetramethylcumaranon mit 2 Mol. Br in Eg. unter Erwärkung. Nadeln aus CH_3OH . F. 151–152°. — Isobutyro symm.-*m*-xylenol, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus *m* Xylenolmethyläther und Isobutyrylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 . Prismen. F. 93–94°. Kp.₂₄ 160–165°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert weder Oxim, noch Semicarbazon. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{19}O_2N_2$. Gelbe Blättchen aus CH_3OH . F. 181–182°. Ll. in Bzl. und Eg. — *o*- α Bromisobutyro-*p*-brom-symm.-*m*-xylenol, $C_{11}H_{14}O_2Br_2$. Aus vorstehendem Keton mit 2 Mol. Br in Eg. Prismen aus PAe. F. 128–129°. Ll. in A., Bzl. u. Eg. Liefert mit NaOH, Natriumacetat oder Diäthylanilin 1,1,3,5-Tetramethyl-4-bromcumaranon. — *o*- α -Bromisobutyro-*o*-*p*-dibrom-symm.-*m*-xylenol, $C_{11}H_{13}O_2Br_2$. Analog mit 3 Mol. Br. Nadeln aus Bzn. F. 154°. Liefert mit alkoh. NaOH 1,1,3,5-Tetramethyl-4,6-dibromcumaranon.

o-Butyro-symm.-*m*-xylenol, $C_{12}H_{16}O_2$. Aus Xylenolmethyläther u. Butyrylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 . Prismen aus Ä. F. 58–59°. [Entgegen den Angaben von BITTERICH (Diss., Berlin 1918) entsteht aus symm. *m*-Xylenol und Äthylacetessigester ein Äthyltrimethylchromon vom F. 88–59° (nicht 67°), das beim Kochen mit $NaOH$ vorstehendes Butyro-symm.-*m*-xylenol vom F. 57–58° (nicht 92°) lieferte.] — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Gelbe Krystalle aus CH_3OH . F. 162–162,5°. — Methyläther, $C_{15}H_{18}O_2$. Gelbliches Öl. Kp_{16} 162°. — Acetylverb., $C_{14}H_{18}O_3$. Öl. Kp_{12} 173–175°. — Acetylverb. des *o*- α -Brombutyro symm.-*m*-xylenols, $C_{14}H_{17}O_3Br$. Aus vorstehender Acetylverb. mit 1 Mol. Br in CS_2 . Krystalle aus $CH_3OH + W$. F. 36,5–38,5°. Sll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *o*-Butyro-*p*-brom-symm.-*m*-xylenol, $C_{13}H_{15}O_2Br$. Aus Butyroxylenol u. Br in Eg. Blättchen aus PAe. F. 108 bis 109°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Entsteht aus *p*-Bromxylenolmethyläther, Butyrylchlorid und $AlCl_3$ neben *o*-*p*-Dibrom-symm.-*m*-xylenolmethyläther, $C_9H_{10}OBr_2$. Nadeln aus Bzn. F. 109–110°. — *o*- α -Brombutyro-*p* brom-symm.-*m*-xylenol, $C_{12}H_{14}O_2Br_2$. Aus Butyroxylenol und 2 Mol. Br in CS_2 . Schuppen aus Bzn. F. 112,5–113,5°. Ll. — *o*- α -Brombutyro-*o*-*p*-dibrom-symm.-*m*-xylenol, $C_{13}H_{15}O_2Br_2$. Analog mit 3 Mol. Br bei Ggw. von Fe. Nadeln aus Bzn. F. 124 bis 125°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 1-Äthyl-3,5 dimethylcumaranon (XI.). Aus der Acetylverb. des α -Brombutyroxylenols mit $NaOH$ in sd. A. Wurde auf diesem Wege nicht rein erhalten (siehe weiter unten). Liefert mit *p*-Nitrophenylhydrazin das *p,p'*-Dinitroosazon des symm. *m*-Xylenyläthylidiketons, $C_{24}H_{24}O_6N_4$. Orangerote Schuppen aus $CH_3OH + Aceton$. F. 246–247°. — 1-Äthyl-3,5 dimethyl-4 bromcumaranon, $C_{12}H_{13}O_2Br$ (XII.). Aus Brombutyro-*p*-bromxylenol mit $NaOH$ in wss. Aceton. Prismen aus CH_3OH . F. 60–61°. Sll. in den meisten Lösungsmitteln. — 1-Äthyl-3,5 dimethyl-1,4-dibromcumaranon, $C_{13}H_{13}O_2Br_2$. Aus vorstehender Verb. mit Br. Krystallinische M. F. 44–45° (nicht ganz rein). Wird schon von k. CH_3OH zers.

III. Über Chromanone u. Cumaranone aus symm. *m*-Xylenol, nebst Versuchen über die Ringbildung aus ungesättigten Ketonen. (Mitbearbeitet von R. Döll.) Während sich das α -Bromisobutyro-*p*-kresol nicht in ein Cumaranon überführen ließ; gab das α -Bromisobutyro-symm. kresol schon bei seiner Darst. freiwillig ein Cumaranonderivat. Im ersteren Fall kann man den Ringschluß erzwingen, indem man HBr entzieht; das hierbei primär entstehende ungesättigte Keton wandelt sich dann aber nicht in ein Cumaranon, sondern in ein Chromanon um. Es wurde nun untersucht, wie sich die betreffenden ungesättigten Ketone des symm. *m*-Xylenols verhalten. Begünstigen *m*-ständige CH_3 -Gruppen im besonderen die B. eines Fünfringes, so waren Cumaranone zu erwarten, begünstigen sie aber nur allgemein jede Art von Ringschluß, so war die B. von Chromanonen wahrscheinlicher. Die Verss. zeigen, daß das Crotonyl-symm.-*m*-xylenol freiwillig ins 2,5,7-Trimethylchromanon (XIII.) übergeht, daß also ausschließlich ein Sechsring gebildet wird. Ebenso entstand aus β,β Dimethylacryl-symm.-*m* xylenol 2,2,5,7-Tetramethylchromanon (XIV.). Möglicherweise entsteht hier nebenbei etwas Cumaranon, jedenfalls aber in sehr geringer Menge. Um den Einfluß eines aromatischen Substituenten auf die Ringbildung zu prüfen, wurde noch das Benzal-*o*-aceto-*p*-kresol, $(CH_3)_4(OH)_2C_6H_3(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5)^2$ untersucht. Es konnte nicht in eine bicyclische Verb. umgelagert werden. Andererseits genügen aber kleine Abweichungen in den Bedingungen seiner Darst., um an seiner Stelle das bekannte 6-Methylsavanon (XV.) entstehen zu lassen. Der Verlauf der Rk. hängt also davon ab, in welcher Weise das aus Benzaldehyd u. *o*-Aceto-*p*-kresol zunächst entstehende Aldol W. abspaltet. Auch aus dem Dibromid des Benzal-*o*-aceto-*p*-kresols konnte durch Abspaltung von HBr Brom-6-methylsavanon (XVI.) erhalten werden. Somit überwiegt auch in diesem Falle die Neigung zur B. eines Sechsringes. Um den Mechanismus der

Umlagerung der o-Oxyketone mit ungesättigter Seitenkette aufzuklären, wurde versucht, aus o-Crotonyl-p-kresol, $(\text{CH}_3)_4(\text{OH})^1\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, den Alkohol, $(\text{CH}_3)_4(\text{OH})^1\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, darzustellen. Dies gelang nicht, doch erwies sich das in β -Stellung chlorierte Keton als völlig beständig. Man darf daher annehmen, daß auch die analog gebaute OH-Verb. eine gewisse Beständigkeit besitzen und weniger zum Ringschluß als zur B. einer Doppelbindung neigen würde. Dann ist es aber nicht wahrscheinlich, daß der Weg vom ungesättigten Keten zum Chromanon über derartige Verbb. führt; man wird daher eher geneigt sein, in diesem Vorgang eine atomistische Umlagerung zu erblicken, um so mehr, als für die Umwandlung, die bei der Dest. stattfindet, diese Vorstellung allein in betracht kommt.

Experimenteller Teil. *2,5,7-Trimethylchromanon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (XIII.). Aus symm.-m-Xylenolmethyläther, Crotonylchlorid und AlCl_3 in CS_2 . Nadeln aus A. F. 66–67°. Kp.₂₂ 172–174°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, Krystallinisches Pulver aus CH_3OH . F. 219–220° unter Zers. nach vorheriger Erweichung bei mäßig raschem Erhitzen. Wl. in CH_3OH , zll. in A. und Eg. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3$. Orangerote Nadeln aus A. + Aceton. F. 230–231° bei mäßig raschem Erhitzen. Ll. in Aceton, wl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *1-Äthyl 3,5-dimethylcumaranon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (XI.). Aus symm.-m-Xylenolmethyläther und α -Brombutyrylbromid mit AlCl_3 in CS_2 . Öl. Kp.₁₃ 152–154°. D.²⁰₄ 1,067. n_D²⁰ = 1,5426. $E\Sigma$ für α = +1,32, für γ - α = +78%. Liefert mit p-Nitrophenylhydrazin das *pp'-Dinitroosazon des Äthyl-symm.-m-xylenyldiketons*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6$. Orangerotes krystallinisches Pulver. F. 246°. Ll. in Aceton, swl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *1-Äthyl-3,5-dimethyl-2-acetoxycumaron*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Aus Äthyldimethylcumaranon beim Kochen mit Acetylchlorid. Öl. Kp.₂₃ 175–179°.

2,2,5,7-Tetramethylchromanon, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (XIV.). Aus symm.-m-Xylenolmethyläther und β,β -Dimethylacrylsäurechlorid mit AlCl_3 . Prismen aus A. F. 71–72°. Kp.₁₇ 163–166°. Ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Nadeln aus A. F. 198–199° bei langsamem Erhitzen. Zwl. in A. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$. Ziegelrote Prismen aus A. + Aceton. F. 210–211° bei mäßig raschem Erhitzen. Ll. in Aceton. — *1-Isopropyl-3,5-dimethylcumaranon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus symm.-m-Xylenolmethyläther u. α -Bromisovalerylbromid mit AlCl_3 . Öl. Kp.₂₀ 156°. D.²⁰₄ 1,048. n_D²⁰ = 1,5400. $E\Sigma$ für α = +1,40, für γ - α = +90%. Reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit p-Nitrophenylhydrazon. — *Benzal-o-aceto-p-kresol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus o-Aceto-p-kresol und Benzaldehyd in A. + Natronlauge bei 50°. Orangefarbige, anscheinend rhombische Krystalle aus CH_3OH . F. 111°. Ll. in A., Ä. und Eg. Unter etwas anderen Bedingungen entsteht aus den gleichen Komponenten daneben mehr oder weniger *6-Methylflavanon* (XV.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4240; C. 1909. I. 135.) — *Dibromid des Benzal-o-aceto-p-kresols*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Hellgelbe hexagonale Prismen aus CH_3OH . F. 151–152°. Ll. in A., Ä., Eg. Zwl. in CH_3OH . Liefert mit A. u. NaOH *3-Brom-6-methylflavanon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (XVI.). Blättchen aus CH_3OH . F. 130°. Ll. in A. und Ä., zwl. in CH_3OH . Entsteht auch durch Bromierung des Methylflavanons. — *o,\beta*-Chlorbutyro-p-kresol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus o-Crotonyl-p-kresol und HCl in Eg. Nadeln aus Bzn. F. 66–67°. Ll. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$. Aus voriger Verb. mit Essigsäureanhydrid. Besser aus o-Crotonyl-p-kresol mit sd. Acetylchlorid oder im Rohr bei 100°. Prismen aus CH_3OH . F. 86–87°. Ll. in A. und Ä. — *Dibromid der Acetylverb. des o-Crotonyl-p-kresols*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}_2$ = $(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2\cdot\text{COO})^1\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2)^2$. Prismen aus Bzn. F. 79,5–80,5°. Ll.

IV. Über Bildung und Sprengung von sauerstoffhaltigen Fünf- und Sechsringen. Aus den vorstehenden und einigen früheren Arbeiten sind bisher

folgende gesetzmäßige Zusammenhänge zu erkennen. Bei der B. von bicyclischen Substanzen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus α - oder β monohalogenierten Ketophenolen ist die Struktur der entstehenden Verb. durch die Stellung des Halogens bestimmt. Fünf- und Sechsring entstehen meist mit gleicher Leichtigkeit. Das endständige gem. Dimethyl kann die B. des Fünfringes, nicht aber die des Sechsringes verhindern. Dies Verhalten wird vermutlich durch den räumlichen Bau der Seitenketten bedingt. Daß indessen *ceteris paribus* aus diesen halogenierten Ketonen doch Gebilde mit einem zweiten Sechsring leichter entstehen, als solche mit einem Fünfring, zeigt das Verhalten der $\alpha\beta$ Dibromderivate gegen Laugen, da bei dieser Rk. in der Regel Chromanone oder Flavanone gebildet werden. Nur bei vorzeitiger HBr Abspaltung treten Cumaranone auf. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß die Ketophenole mit ungesättigter Seitenkette ausgesprochen zur Chromanonbildung neigen u. nur unter besonderen Bedingungen einen Fünfring, in diesem Falle Oxyhydrindone, bilden. Die Neigung zur B. eines Sechsringes tritt scharf hervor bei der anscheinend als katalytische Umlagerung aufzufassende B. der Chromanone aus den ungesättigten Ketonen mit Alkali. Um so bemerkenswerter ist, daß ein aromatischer Rest in β -Stellung den Ringschluß verhindert, während ein gem. Dimethyl dies nicht tut. Bei der Einw. von $AlCl_3$ entstehen dagegen Oxyhydrindone, die zum Hauptprod. werden, wenn man von den Phenylestern der ungesättigten Säuren ausgeht. Es ist möglich, daß sich bei dieser Methode an das primär entstandene ungesättigte Keton HCl anlagert, wobei das Cl in β -Stellung tritt. Da es sich hier um eine FRIEDEL-CRAFTSsche Synthese handelt, tritt das Cl dann in erster Linie mit einem Kernwasserstoff wieder aus. Die bei den Ketonen gemachten Feststellungen dürfen nicht ohne weiteres auf andere Körpergruppen übertragen werden. Der Ersatz des Carbonyls in der Seitenkette durch eine Methylengruppe ändert z. B. die Verhältnisse von Grund aus. Die Betrachtung am Modell führt zu der Annahme, daß die Lage der Seitenkette zum Kern sich verschieden gestaltet, je nachdem sie durch eine CO- oder CH_2 -Gruppe mit diesem verbunden ist.

Die bekanntlich nicht allgemein gültige Annahme, daß Ringe, die sich leicht bilden, entsprechend schwer gesprengt werden, trifft hier insofern zu, als die Chromanone der Öffnung des Ringes größeren Widerstand entgegensetzen, als die Cumaranone. Bei den letzteren wird durch Eintritt eines Alkyls in den Fünfring dessen Festigkeit wesentlich geschwächt. Der Zutritt eines zweiten Alkyls ruft die entgegengesetzte Wrkg. hervor. Eine Erklärung läßt sich für diese Erscheinungen vorläufig ebensowenig geben, wie für den merkwürdigen Einfluß von Substituenten im Benzolkern. Verhältnismäßig schwach wirken hier Substituenten in o- und p-Stellung. Viel ausgeprägter ist der Einfluß von m-Substituenten. Zwei m-ständige CH_3 Gruppen verhindern die Umwandlung des betreffenden Benzalcumaranon in ein Flavonol und erschweren die Aufspaltung des Furanringes durch Semicarbazid oder p-Nitrophenylhydrazon. Umgekehrt bewirken sie eine besonders große Neigung zur B. des Cumaranon-, sowie des Chromanonringes selbst dann, wenn o- oder p-Substituenten im Kern oder ein gem. Dimethyl dem Ringschluß entgegen wirken. (LIEBIGS ANN. 421. 1—118. 14/7. 1920. [30/12. 1919.] POSNER.

Wilhelm Schneider und Kurt Schroeter, *Acetopapaverin und Coralyn (Hexahydrocoralydin)*. Behandelt man Papaverin in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, das zuvor mit etwas konz. H_2SO_4 auf 85° erwärmt worden ist, also Sulfoessigsäure enthält, so erhält man beim Erkalten der Reaktionslg. ein gut krystallisiertes, swl., intensiv gelb gefärbtes Salz. Die Verb. besitzt, aus W. umkrystallisiert, die Zus. $C_{24}H_{25}O_7NS + H_2O$ und stellt das saure Sulfoacetat, $C_{22}H_{23}O_4N \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O$, der Ammoniumbase $C_{22}H_{23}O_4N \cdot OH$ (Coralyn) vor. Die Entstehung

des Coralyns aus dem Papaverin ist so zu deuten, daß zunächst das *Acetopapaverin* (I.) gebildet wird, welches unter Ringschluß in das Sulfoacetat der isomeren quartären Coralynbase (II.) übergeht. Umgekehrt läßt sich die freie Coralynbase unter geeigneten Bedingungen in ihre Pseudof orm, das Acetopapaverin, zurückverwandeln. Die Ketonbase ist aber nur in festem, trockenem Zustande oder in hydroxyfreien Lösungsmitteln beständig, erleidet dagegen in Berührung mit W. oder in alkoh. Lsg. mehr oder weniger rasch Umlagerung in die Ammoniumform.



Versuche. *Coralynsulfoacetat*, $C_{22}H_{22}O_4N \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O$. 8 ccm konz. H_2SO_4 mit 100 ccm Essigsäureanhydrid mehrere Min. auf 85° erwärmt, die erkaltete Fl. nach dem Eintragen von 10 g Papaverin $\frac{1}{4}$ Stde. lang wieder auf 85° gebracht. Aus W. intensiv gelbgefärbte, sehr kleine Nadelchen, F. 277° unter Zers. Ziemlich ll. in h. W., wl. in h. A. Die Lsgg. zeigen intensive gelbgrüne Fluorescenz. — *Coralynchlorid*, $C_{22}H_{22}O_4NCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadelchen. Ziemlich ll. in W., schwerer in A. — *Coralynjodid*, $C_{22}H_{22}O_4NJ + H_2O$. Die h. wss. Sulfoacetatlsg. mit KJ versetzt. Gallertartiger Nd. aus W. kristallisiert: winzige, feine, goldgelbe Nadelchen. F. 278° (Zers.). — *Saures Sulfat des Coralyns*, $C_{22}H_{22}O_4N \cdot SO_3H + 2\frac{1}{2}H_2O$. B. mit h., 50% ig. H_2SO_4 . Hellgelber, voluminöser Nd. — *Coralynnitrat*, $C_{22}H_{22}O_4N \cdot NO_3 + H_2O$. B. mit HNO_3 (1:5). Haarfeine, verfilzte, gelbe Nadelchen. Zers. sich oberhalb 270° , ohne deutlich zu schmelzen. — *Acetopapaverin* (ψ -Coralyn), $C_{22}H_{22}O_5N$. 2 g sulfoessigsäures Salz in 50 ccm sd. W. gel., die erkaltete Fl. mit 15 ccm 5% ig. NaOH versetzt und die dunkle Lsg. über freier Flamme rasch erhitzt, bis beim beginnenden Sieden unter Aufhellung eine ölige Emulsion auftritt. Erstarrt beim Abkühlen. F. $140-141^\circ$. Die Pseudobase ist an sich unl. in W., in Berührung damit verwandelt sie sich jedoch allmählich in die l. Ammoniumform. Die Umlagerungsgeschwindigkeit in einer mit W. verd. CH_3OH -Lsg. läßt sich durch Titration mit Phenolphthalein verfolgen. In Bzl.-Lsg. ist Acetopapaverin stabil. — *Oxim*, $C_{22}H_{24}O_5N_2$. Schwachgraue, winzige Kryställchen; aus 50% ig. CH_3OH umkristallisiert, F. 207° . — *Phenylhydrazon*, $C_{28}H_{29}O_4N_3$. Aus CH_3OH weiße, verfilzte Nadelchen, F. 208° . — *Acetopapaverinjodmethylat*, $C_{22}H_{22}O_5NJ$. B. durch Erhitzen mit CH_3J in Bzl. auf 100° . Schwach gelbliche, miteinander verwachsene Nadelchen, F. $219-220^\circ$. Swl. in W. — Beim oxydativen Abbau des Coralyns mit $KMnO_4$ wurde nur die Metahemipinsäure erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1459–69. 18/9. [23/6.] Univ. Jena, I. Chem. Inst.)

SONN.

O. Schmiedeberg, *Über Chitin und Chitinabkömmlinge des Tier- und Pflanzenreichs*. Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Analysen von pflanzlichem und tierischem Chitin stimmen auf die Formeln von Hexa-, Penta-, Tetra- u. Triacetyltetraglucosamin, je nachdem 4 Mol. Glucosamin mit 6, 5, 4 oder 3 Acetylgruppen vereinigt sind. Wahrscheinlich ist aber nur das *Hexaacetyltetraglucosamin*, $C_{66}H_{88}N_4O_{23} + H_2O$, genuines, tierisches Chitin, aus dem die anderen bei der Darst. durch Abspaltung von Acetylgruppen hervorgehen. Bei der Umwandlung des Chitins in Hyaloidin werden 5 Acetylgruppen abgespalten u. 2 Glucosaminmoleküle in Hexosen umgewandelt. Das von einigen Forschern isolierte *Chitosan* ist mut-

maßlicherweise ein Übergangsprod. zwischen Chitin und Hyaloidin, aus 4 Mol. Glucosamin und 2 Mol. Essigsäure bestehend. Verss. des Vfs., das Chitosan auf chemischem Wege in Hyaloidin (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 1; C. 1920. III. 633) überzuführen, blieben unabgeschlossen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 74—85. 16/7.) GUGGENHEIM.

K. Felix, *Über die Beziehung der freien Aminogruppen zum Lysingehalt der Proteine*. Zur Aufklärung der Unstimmigkeiten zwischen den von KOSSEL und seinen Mitarbeitern ermittelten Beziehungen zwischen freiem Amino-N der Eiweißstoffe und dem Lysin-N und den von VAN SLYKE und BIRCHARDS (Journ. Biol. Chem. 16. 539; C. 1914. I. 1192) aufgestellten, bestimmte Vf. den Lysingehalt im *Arachin*, *Glycinin* und in der *Gelatine*, sowie den Amino-N vor, die N-Verteilung nach der Hydrolyse, in % des Gesamt-N. Der maximale Lysin-N ist der N, welcher nach Ausfällung des Histidins u. Arginin mit Silbernitrat + Baryt durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen wird. Der minimale Lysin-N ist der aus dem isolierten Lysinpicrat berechnete:

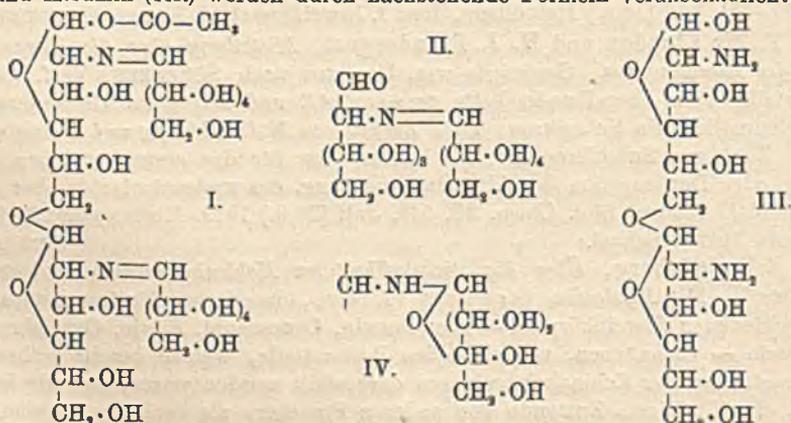
Präparate:	NH ₂ -N nach		Lysin-N	
	VAN SLYKE	SÖRENSEN	maximal	minimal
Arachin	3,56	—	6,86	2,21
Glycinin	7,9	6,15	5,774	3,338
Gelatine I	5,2	2,67	11,52	3,22
Gelatine II	—	—	2,95	2,693

Aus den obigen Zahlen geht hervor, daß die Annahme VAN SLYKES, daß die freien Aminogruppen im unzersetzten Eiweiß genau halb soviel N enthalten als das im Eiweiß vorhandene Lysin, nicht allgemein zutrifft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 217—28. 1/8. [18/6] Heidelberg, Inst. f. Eiweißforsch. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. F. Mc Clendon und **H. J. Prendergast**, *Mitteilung über die Ultramikroskopie des Eieralbumins*. Gesättigte wss. Lsg. von nach SÖRENSEN'S Verf. dreimal umkrystallisiertem Eieralbumin hatte $pH = ca. 4,2$ und zeigte im Ultramikroskop nur gelegentlich ein Submikron, nach Zusatz von NaOH bis $pH = 4,8$ eine etwas größere Zahl von Submikronen. Vff. halten diese für das erste Anzeichen einer Fällung oder Denaturation des Albumins, die Lsgg. des undenaturierten aber nicht für kolloidal. (Journ. Biol. Chem. 38. 549. Juli [29/9.] 1919. Minneapolis, Univ. of Minnesota Medic. School.) SPIEGEL.

O. Schmiedeberg, *Über die stickstoffhaltigen Kohlenhydratverbindungen der Eiweißstoffe*. Mit *Hyaloidin* bezeichnet Vf. die „biuretfreie“ Muttersubstanz der in verschiedenen Eiweißkörpern — Eieralbumin, Ovomuroid, Fibrin, Ovarialmuroid und Mucin — enthaltenen, reduzierenden Bestandteile, welche bereits früher aus den Wandungen der Echinokokkenblasen dargestellt worden waren, und die in unreinem, eiweißhaltigem Zustande von anderen Forschern als tierisches Gummi und Dextrin beschrieben worden sind (Festschr. f. O. MADELUNG, Tübingen, 1916). Zur Darst. des Hyaloidins aus käuflichem Eieralbumin wird dieses in W. gelöst, die Lsg. nach dem Absitzen von unl. Beimengungen abgegossen, im Dampfstrom koaguliert, die Fl. vom Koagulum abgetrennt u. letzteres ausgekocht. Aus Filtrat und Waschwasser läßt sich Ovomuroid isolieren. Das Koagulum wird in 2 bis 3%, ig. KOH bei Zimmertemp. bis zur völligen Lsg. stehen gelassen, der KOH-Gehalt der Lsg. auf 10% erhöht und 4—5 Stdn. gekocht. Hierbei erfolgt nur eine teilweise Abspaltung des Hyaloidins; ein anderer Teil behält noch die Muroidinform: ein weiterer wird unter B. von Melanoidin zersetzt. Die alkal. Fl. wird nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert, der Nd. abfiltriert und ausgewaschen. Das konz. Filtrat wird nach dem Kupfer-Kaliverf. behandelt und zur Entfernung des

Eiweißes mit A. extrahiert, bis dieser farblos oder nur noch schwach violett gefärbt ist. Die so erhaltenen Cu-Verbb. entsprechen einem Gemenge von Hyaloidin, Mucoidin und Melanoidin. Zur Abtrennung der beiden letzteren ist im Original ein ausführliches Trennungsverf. mit Pb-Acetat beschrieben. Einfacher gelingt die Entfernung mittels H_2O_2 . Die Cu-Verbb. werden in alkalihaltiges W. gebracht u. jeden halben Tag mit H_2O_2 versetzt, bis die blaue Farbe verschwunden, und die Fl. gelb geworden ist. Man säuert dann mit Essigsäure an, fügt etwas Cu-Acetat zu und fällt das Hyaloidin mit Kali und A. als Cu-Verb. Diese wird in wenig W. gel., nochmals gefällt, dann aus essigsaurer Lsg. mit absol. A. wiederholt umgefällt, bis überschüssiges Cu und K ausgewaschen sind. Zur Entfernung der Essigsäure wird die Cu-Verb. in möglichst wenig HCl gel., etwas $CuCl_2$ zugesetzt, mit A. gefällt und mit A. ausgewaschen. Das Hyaloidin wird so als Cu- und Cl-haltige Verb. erhalten. Es ist ein grünliches Pulver, in W. ll.; Rk. neutral. C 38,25%, H 5,39%, N 3,33%, Cu 10,18% u. Cl 2,85%. Es berechnet sich daraus die Formel $C_{26}H_{44}CuN_2O_{30} + 0,3CuCl_2 + \frac{1}{4}H_2O$, Mol.-Gew. 813, bezw. für die Cu-, Cl_2 - und wasserfreie Substanz: $C_{16}H_{33}N_2O_{20}$. Die Zus. der Präparate aus Eieralbumin u. Ovarialmucoid ist gleich wie diejenige des Hyaloidins aus Echinokokkenblasen. Die wss. Lsgg. besitzen ein geringes Reduktionsvermögen gegenüber alkal. Cu-Lsg., welches sich aber nach Hydrolyse mit HCl erheblich vermehrt, im Mittel 137,39% CuO , berechnet auf Hyaloidin. Ein aus Schweinemagenmucin dargestelltes Hyaloidin zeigte einen durchschnittlichen Reduktionswert von 135,4. Am Aufbau des Hyaloidins sind 2 Mol. Glucosamin, 2 Mol. Hexose und 1 Mol. Essigsäure beteiligt. Die Hexosen sind nicht näher definiert; Fructose kommt nicht vor; am nächsten stehen die unbekanntenen Hexosen der Glucose, sie sind jedoch nicht vergärbbar. Die Eigenschaften des Hyaloidins (I.) und seiner Spaltprodd. Paramucosin (II.) und Albumin (III.) werden durch nachstehende Formeln veranschaulicht:



Die Hexosemoleküle sind also mit dem Glucosamin nach Art der SCHIFFSchen Basen verbunden. Die Bindung zwischen dem N- u. dem C-Atom kann auch nach Formel IV. gedeutet werden.

Die beiden Glucosamingruppen sind ätherartig, u. die eine ist an dem Aldehyd-C-Atom mit Acetyl esterartig verbunden, so daß die Spaltung an diesen beiden Stellen leicht erfolgen kann. Bei der B. des *Albumins* aus dem Hyaloidin bleiben die beiden Glucosamingruppen miteinander verbunden, aber die beiden Hexosegruppen und die Essigsäure werden abgetrennt. Während die ätherartig verbundenen beiden Hexoseglucosamingruppen und die Essigsäure leicht durch Säuren abgespalten werden, scheint die Spaltung in Albumin leichter durch die Einw. von Alkalien und bei lang dauernder Pepsinverdauung zustande zu kommen.

Aus Fibrin nach dem Pb-Verf. dargestelltes Hyaloidin ist mit den oben erwähnten Hyaloidinen nicht identisch. Die in ihm enthaltene Hexose ist Lävulose, welche bei der Hydrolyse mit verd. HCl eine Dunkelfärbung bedingt. Das Atomverhältnis N : C ist 1 : 15,5, die elementare Zus. $C_{24}H_{43}(C_6H_{11}O_5)_2N_2O_{19} + 5H_2O$. Es wird daher angenommen, daß im *Fibrinhyaloidin* auf 2 Mol. Glucosamin 3 Mol. Hexose, worunter 1 Mol. Fructose, kommen. 3 Mol. W. gehen bei 100° weg. Der Reduktionswert ist 164,85 und entspricht der Annahme, daß das Fibrinhyaloidin aus gewöhnlichem Hyaloidin durch Eintritt eines Mol. Fructose entsteht. Wahrscheinlich ist letzteres mittels der Kctogruppe ätherartig an jenes C-Atom gekettet, welches im gewöhnlichen Hyaloidin die CH_3-CO -Gruppe trägt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 1—30. 16/7. [März.] Baden-Baden.) GUGGENHEIM.

O. Schmiedeberg, *Über die Kohlenhydratabkömmlinge der Mucoide und Mucine*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 1; vorst. Ref.) Vf. berechnet auf Grund der Analysenwerte verschiedener, von verschiedenen Autoren dargestellter Ovomucoide den Hyaloidingehalt dieser Präparate. Die Berechnung erfolgte nach der Formel $x = (b - a) : (13 - a)$. x = Hyaloidin-N, a ist das Atomverhältnis N : C der Eiweißkomponente, = 3,8 gesetzt, und b = die auf 1 Atom N berechnete Anzahl der C-Atome in der Hyaloidineiweißverb. Es berechnet sich dann der auf das Hyaloidiu entfallende C-Gehalt in Prozenten nach der Formel:

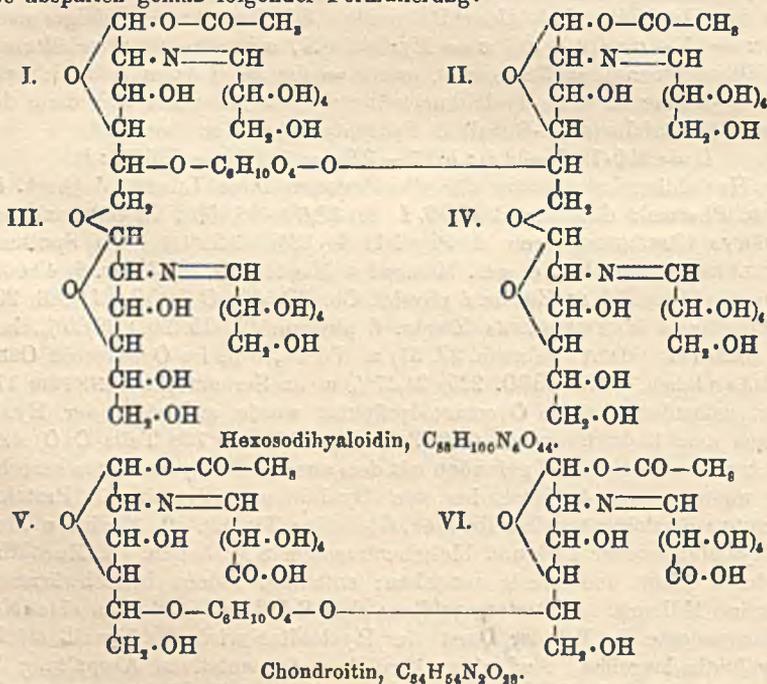
$$C = 100 \cdot 13 (b - 3,8) : b (13 - 3,8) = 141,30 - (536,95 : b).$$

Der Hyaloidingehalt betrug für die Protomucoidine LEATHES' (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 43. 245; C. 1900. I. 45) 88,60—96,15%, im Submaxillarmucin OBOLSKYS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 4. 336) 43,25%, beim Sputummucin FR. MÜLLERS (Sitzungsber. d. ges. Naturwiss. Magdeburg 1898. Nr. 6) 42,00%, im Albuminmucoid von MAAS (Ztschr. f. physiol. Ch. 30. 61; C. 1900. II. 686) 29,80%, im Ascitesmucoid HAMMARSTENS (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 202) 28,60%, im Ovomucoid ZANETTIS (MALYS Jahrb. 27. 31) u. Vf. 26,50%, im Ovomucoid OSBORNE-CAMPBELLS (Jahrb. d. Ch. 1900. 225) 24,47% u. im Seromucoid ZANETTIS 17,70%. In einem selbstdargestellten Ovomucoidpräparat wurde außerdem der Hyaloidingehalt aus dem Reduktionswert (100 Teile Hyaloidin = 138 Teile CuO) ermittelt und nahezu übereinstimmend gefunden mit dem aus den Analysenwerten berechneten.

Vf. unterscheidet 4 Kategorien von Hyaloidineiweißverb.: 1. Proteine mit unbekanntem Hyaloidingehalt (Albumine, Globuline, Fibrin). 2. Mucine u. Mucoide, welche hyaloidinreicher sind und bleischwärenden S enthalten. 3. Mucidine, die aus 2. durch Einw. von Alkali entstehen; enthalten keinen bleischwärenden S, geben keine Millonrk. 4. Protomucoidine; sind S-frei und enthalten eine N-reiche Eiweißkomponente. — Bei der Darst. der Hyaloidine wird das Eiweiß stückweise vom Hyaloidin losgelöst. Auf einer ähnlichen fermentativen Abspaltung beruht die B. der Mucidine im Organismus. Die B. reduzierender Substanzen aus Eiweiß ist bisweilen schwierig nachzuweisen. Am besten geschieht der Nachweis so, daß man das Kochen des Eiweißes mit verd. HCl beginnt und unter Verdampfen der Fl. so lange fortsetzt, bis HCl entweicht. Dann wird mit KOH neutralisiert bis zur schwach sauren Rk., filtriert und das Reaktionsvermögen in üblicher Weise geprüft. Das Schneckenmucin enthält neben dem Eiweiß eine N-freie Komponente, wahrscheinlich ein Glucosanpentosan der Zus. $C_{33}H_{52}O_{31} = 3(C_{11}H_{20}O_{10}) + H_2O$. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 31—46. 16/7. [März.] Baden-Baden.) GU.

O. Schmiedeberg, *Über die Beziehungen des Hyaloidins zu der Bildung der Chondroitinschwefelsäure, des Collagens und des Amyloids im Organismus*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 1. 31; vorst. Ref.) Entgegen der von LEVENE und LA FORGE (Journ. Biol. Chem. 20. 433; C. 1915. I. 1127) für die Chondroitinschwefelsäure aufgestellten Konstitutionsformel, nach welcher Chondroitin u. *Chondrosin* und Chondroitinschwefelsäure gepaarte Glucuronsäuren sind, hält Vf. im

Prinzip an seiner früher geäußerten Anschauung (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 28. 355) fest, nach welcher die Glucuronsäure am N des Glucosamins gebunden ist. Hingegen wird bestätigt, daß im *Chondroitin*, $C_{84}H_{53}N_2O_{27}$, resp. $C_{84}H_{54}N_2O_{28}$, auf 1 Atom N eine Acetylgruppe kommt und nicht 3. Es setzt sich zusammen aus 2 Mol. Glucosamin, 2 Mol. Glucuronsäure, 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Hexose unter Austritt von $7H_2O$. Durch Verb. von 1 Mol. *Chondroitin* mit 2 Mol. H_2SO_4 entsteht die *Chondroitinschwefelsäure*, $C_{84}H_{56}N_2S_2O_{35}$, bezw. $C_{84}H_{54}N_2S_2O_{34}$. Die Natur der Hexose ist nicht aufgeklärt. Daß statt Glucosamin ein stereoisomeres *Chondrosamin* vorliegt, hält Vf. nicht für wahrscheinlich, vielmehr, daß das von LEVENE und LA FORGE beschriebene Chondrosamin mit Chondrosin verunreinigtes Glucosamin ist. Die Chondroitinschwefelsäure entsteht aus dem Hyaloidin als Nebenprod. bei der Umwandlung von Eiweiß in Collagen, indem sich zunächst 2 Mol. Hyaloidin, $C_{28}H_{46}N_2O_{20}$, durch 1 Mol. Hexose verketteten und 2 weitere Mol. Hexose abspalten gemäß folgender Formulierung:



Bei der Umwandlung des Hyaloidins in Chondroitin werden also die Gruppen I. und II. in Verb. miteinander losgelöst u. ihre beiden Hexosegruppen zu Glucuronsäure oxydiert. Die Aldosen III. u. IV. werden nach der Abspaltung weiter zers. Durch Eintritt von 2 Mol. H_2SO_4 in das Chondroitin entsteht die Chondroitinschwefelsäure, welche sich bei der Einw. von Mineralsäuren unter Aufnahme von 6 W. in 2 Chondrosin, $2(C_{13}H_{21}NO_{11}) + 1$ Mol. Hexose + 2 Mol. Essigsäure + 2 Mol. H_2SO_4 zers. Auf eine ähnliche Umwandlung des Hyaloidins wird das Auftreten der Chondroitinschwefelsäure in amyloid entarteten Organen zurückgeführt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 47—73. 16/7. [März.] Baden-Baden.) Gv.

Wilhelm Eller und Käte Koch, *Synthetische Darstellung von Huminsäuren*. Die durch Oxydation der alkal. Lsg. von Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon entstehenden Prodd., die sich durch Säuren ausfällen lassen, sind nichts anderes, als die unter dem Namen *Huminsäuren* zusammengefaßten Zersetzungsprodd. der pflanzlichen Organismen. Nur solche Phenole sind zu Huminsäuren oxydierbar,

die als Zwischenprod. in einen chinoiden Zustand übergehen können. Die Oxydation der Phenole wird bequemer als durch die Einw. des Luftsauerstoffs durch Einw. von Kaliumpersulfat in alkal. Lsg. erzielt. Die Zus. der Huminsäuren aus Brenzcatechin, Hydrochinon und Chinon ist $[C_6H_4O_2]_x$. Die beiden Melanine unterscheiden sich vermutlich durch o- und p-chinoide Struktur. Der N-Gehalt natürlicher Humusstoffe ist als Verunreinigung aufzufassen. Der Übergang von Hexosen in Humine durch gleichzeitige Wasserabspaltung und Oxydation kann nach dem Schema $C_6H_{12}O_6 + O = 4H_2O + C_6H_4O_2$ gedeutet werden.

Versuche. *Huminsäure* aus *Hydrochinon*. 1. 5 g Hydrochinon in überschüssiger, sehr verd. NaOH mit 25 g feinpulverisiertem $K_2S_2O_8$ portionsweise innerhalb einer Stunde versetzt; nach dem Abkühlen angesäuert. Bis zum Verschwinden der Cl-Rk. ausgewaschen, 5–6 Stunden bei 80°, hierauf 7–8 Tage im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Braunstichig schwarzes, sprödes, glänzendes, amorphes Pulver, unsmelzbar, bei hoher Temp. unter Funkenregen versprühend. Die trockene Säure löst sich spielend in Alkali, l., wenn auch langsam, in konz. H_2SO_4 , wl. in A.; die noch nicht völlig getrocknete Säure außerdem in W. u. Eg., spurenweise in Ä.; in den sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie unl. — 2. Hydrochinon in verd. alkal. Lsg. 6–7 Tage der Einw. der Luft überlassen, dann langsam angesäuert. — Die Lsg. von Huminstoffen in Alkali ist so intensiv gefärbt, daß schon 0,01 g im Liter eine stark gelbbraune Färbung hervorrufen, konzentriertere Lsgg. undurchsichtig schwarzbraun sind. — Die Alkalisalze der Melanine sind ll., alle anderen swl. Das Ferrisalz zeichnet sich dadurch aus, daß es beim Auswaschen nicht dispergiert, während das Ag-Salz sehr leicht eine tief-schwarze Suspension ergibt. — Die Oxydation mit Cl liefert ein weißes Prod. HNO_3 löst unter lebhafter Rk. mit tieferer Farbe; beim Eingießen in W. fällt ein brauner amorpher Nd. Beim Behandeln der Huminsubstanzen mit Bromlauge bis zur bleibenden Aufhellung fällt ein weißer Nd. von CBr_4 , auch $CHBr_3$ ist nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1469–76. 18/9. [12/6.] Univ. Jena, I. Chem. Inst.) So.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

J. E. Quintus Bosz, *Über Oxalsäure im Zuckerrohr und über Rohrwachs*. Oxalsäure wurde in einer Menge von 0,01356%, des im Laboratorium verarbeiteten Rohres in praktisch in W. unl. Form gefunden. Ein von der Fabrik Sentanenlor in Modjokerto eingesandtes Rohrwachs hatte den F. 60–62°, SZ. 47,3, VZ. 177 und 0,10% N, davon entwichen 0,01% in Form von NH_3 bei der Verseifung. Isoliert wurden Fettsäuren vom F. 54° (Jodzahl 0; Mol.-Gew. 270) wahrscheinlich ein eutektisches Gemisch von *Palmitin*- u. *Stearinsäure*, ferner ein höherer primärer A., wahrscheinlich *Myricylalkohol* und *Capronsäure* und *Ameisensäure*. Essigsäure, Benzoesäure und Zimtsäure wurden nicht gefunden. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1920. 969–77. [Sept. 1919.] Passoean. Sep. v. Vf.) HARTOGH.

H. von Euler und Olof Svanberg, *Versuche zur Darstellung hochaktiver Saccharasepräparate*. III. Mitt. *Über die Reinigung unserer F-Präparate durch Dialyse*. (II. Mitt. vgl. SVANBERG, Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 65; C. 1920. III. 96.) Durch Dialyse der F-Saccharasepräparate in dünnen Kollodiummembranen steigt der Kohlenhydratgehalt der Trockensubstanz, im wesentlichen Hefegummi, bis zu einer gewissen Grenze stark an. Dies spricht dafür, daß das Enzym wirklich zu einem wesentlichen Teil aus Kohlenhydratgruppen besteht. Der Hefegummi besitzt ein erhebliches Drehungsvermögen, so daß es möglich ist, ihn auch in verd. Saccharaselsgg. polarimetrisch zu ermitteln. Bei der Hitzeinaktivierung der Fermente erfolgt nur eine unbedeutende Verringerung des Drehungsvermögens. Bei der

Dialyse gehen 10—20% der Saccharase verloren. Der Enzymverlust beruht nicht auf einer Durchlässigkeit der Membran u. auch nicht auf Wegdiffundieren eines Koenzyms, denn die äußere Fl. aktiviert die innere Enzymlg. nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 175—89. 1/8. [20/5.]) GUGGENHEIM.

H. von Euler, A. Hedelius und O. Svanberg, *Diffusionsversuche an hochaktiven Saccharasepräparaten*. Vff. bestimmten die Diffusionskonstanten verschiedener gereinigter Saccharasepräparate. Aus den für die verschiedenen Präparate ziemlich weit auseinander liegenden Werten (0,0353—0,055) berechnet sich die untere Grenze des Mol.-Gew. der Saccharase $M = 16\ 000$ bis $22\ 000 \pm 3000$. Die Ergebnisse werden nur als vorläufige betrachtet, doch steht fest, daß durch Substrat oder Reaktionsprodd. die Saccharase nicht aus einem höheren Aggregationszustand in kleinere Moleküle übergeführt wird, und daß bei optimaler Acidität das Enzym keine sehr wesentlich andere Diffusionskonstante besitzt, als in reinem W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 190—216. 1/8. [17/5.]) GUGGENHEIM.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Oran L. Baber, *Eine quantitative Untersuchung der Wirkung von Anionen auf die Durchlässigkeit von Pflanzenzellen*. Es wird nach dem OSTERHOOTSchen Leitfähigkeitsverf. (Journ. Biol. Chem. 36. 557; C. 1919. II. 634) die Durchlässigkeit der Zellen von *Laminaria agarchii* gegen wss. Lsgg. von NaSCN, NaCl, NaBr, NaJ, NaNO₃, Na-Acetat, Na₂SO₄, Na-Tartrat, Na Phosphat und -Citrat gemessen. Die Konz. der Lsgg. waren so gewählt, daß diese Lsgg. dieselbe Leitfähigkeit wie eine 0,51 m NaJ-Lsg. besaßen. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit der Lsgg. in Berührung mit den Zellen mit der Zeit abnahm, und daß man die Salze auf Grund der Größe dieser Änderung in drei oder zwei Gruppen einteilen kann. (Journ. Gen. Physiol. 2. 535—39. 20/5. [25/1.] Cambridge, Lab. f. Pflanzenphysiologie an der HARVARD-Universität.) J. MEYER.

Oran L. Baber, *Die antagonistische Wirkung der Anionen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 535; vorst. Ref.) Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde die antagonistische Wrkg. von Na-Acetat und Na-Sulfat auf die Laminariaalge nachgewiesen. In reiner 1,1 m Acetatlg. nahm die Leitfähigkeit im Verlaufe von 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. auf 40% ab, in reiner 0,36 m Sulfatlg., die dieselbe Leitfähigkeit wie die Acetatlg. besaß, nahm sie auf 25% ab. In einem Gemische gleicher Volumina beider Lsgg. sank die Leitfähigkeit aber nur auf 60%, während sie bei Abwesenheit von Antagonismus auf 35% hätte fallen müssen. Diese Verhältnisse werden noch graphisch wiedergegeben. (Journ. Gen. Physiol. 2. 541—44. 20/5. [10/2.] Cambridge, Lab. f. Pflanzenphysiologie an der HARVARD-Universität.) J. MEYER.

W. Biedermann, *Fermentstudien*. V. Mitt.: *Fermentbildung durch Ionenwirkung*. (IV. Mitt. vgl. Fermentforschung 2. 458; C. 1919. III. 635.) I. Amylose, Amylopektin und Amylocellulose. Die früheren Angaben über „Autolyse“ der Stärke lassen sich genau nur kontrollieren, wenn man von vollkommen klaren Amyloselsgg. ausgeht. Solche erhält man durch Ausziehen von Stärke, am besten Weizenstärke, mit W. von nicht mehr als 80° während kurzer Zeit und mehrtägige Sedimentierung der mit Toluol überschichteten trüben Fl.; durch wiederholtes Aufgießen von W. und Absetzenlassen lassen sich die Stärkereste so weit reinigen, daß sie bei Zimmertemp. an W. keine mit J färbbare Substanz abgeben, sich selbst aber violett färben; durch nochmaliges Erhitzen mit W. auf 80° erhält man nach dem Sedimentieren wieder eine klare Lsg., die sich mit J nur schwach blau färbt, nach mehrfacher Wiederholung dieses Vorganges wird schließlich auch beim Erwärmen keine durch J färbbare Substanz mehr abgegeben. Beim Kochen mit W. geben die hinterbliebenen Stärkeskelette eine Lsg., die sich mit J intensiv

violett färbt, aber weder Amylose, noch Amylodextrin enthält. Vf. nimmt in diesen Skeletten „Amylopektin“ (MAQUENNE) an. — Gewinnung von Amyloselsg. bei gewöhnlicher Temp. aus Kartoffelstärke (vgl. GATIN-GRUZEWSKA, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 540; C. 1908. I. 1534) gelang nicht. — Aus den gereinigten Skeletten von Weizen- und Erbsenstärke kann man durch verd. und filtrierten Speichel bei 40° die Jod färbende Substanz beseitigen; die verbleibende Grundsubstanz verhält sich wie Cellulose, färbt sich mit $J + H_2SO_4$ (oder $ZnCl_2$) blau und löst sich in Kupferoxydammoniak. In der Kartoffelstärke scheint diese Substanz zu fehlen. — Die nach dem geschilderten Verf. gewonnene völlig klare Amyloselsg. bleibt mehrere Tage so, entwickelt dann aber allmählich eine Trübung, die schließlich zu Ausflockung führt. In gleichem Maße verliert sich die Spaltbarkeit durch Salze, während eine Fallbarkeit durch solche sich einstellt. Aus der hochdispersen Lsg. wird die Amylose durch Cellulose (Filtrierpapier) vollständig absorbiert.

II. Der Einfluß von Salzen auf die autolytische Spaltung von reiner Amylose. Von den Salzen der Alkalien und alkal. Erdmetalle wirken Bromide fast noch rascher auf die „Autolyse“, als Chloride, während Jodide, Sulfate und Nitrate ganz unwirksam sind. Auch die Kationen spielen eine Rolle. Vf. stellt vorläufig die Wirkungsreihe

$KBr > NaCl > KCl > NaBr > CaCl_2 > MgCl_2 > BaCl_2 > SrCl_2$
auf. Spuren von HCl oder ganz kleine Mengen Na_2CO_3 genügen, die Autolyse völlig zu unterdrücken. Dagegen wirken Mischungen von Chloriden oder Bromiden mit Alkaliphosphaten in gewissen Verhältnissen trotz Abweichens von der neutralen Rk. viel energischer autolytisch, als die Halogensalze für sich; doch darf die Abweichung des pH vom Neutralpunkt nicht sehr groß sein. — Vf. nimmt an, daß unter Mitwirkg. bestimmter Ionen aus der in W. l. Amylose eine wie ein Ferment wirkende Substanz entsteht, wohl eine Komplexverb. eines Bestandteils der Amylose mit den betreffenden Ionen im Sinne von L. MICHAELIS. — Während durch Speichel, wie oben angegeben, auch das *Amylopektin* leicht abgebaut wird, ist dieses gegen die oben genannten Salze (auch im Gemisch mit Phosphaten) völlig widerstandsfähig, so daß man es auf diesem Wege von Amylose befreien kann. Es kann danach das aus der Amylose entstehende Ferment mit dem Speichelferment nicht identisch sein. Ob bei der Salzautolyse der Amylose *Maltose* entsteht, ist zweifelhaft geworden. (Fermentforschung 4. 1–23. 12.8. [7/1.] Jena, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Euler und Olof Svanberg, *Über Giftwirkung bei Enzymreaktionen. II. Inaktivierung der Saccharase durch organische Stoffe.* (I. vgl. Fermentforschung 3. 330; C. 1920. III. 200.) Als wirkstamste organische Saccharasegifte erwiesen sich *Anilin* und noch stärker *p-Toluidin*. Die einer bestimmten Menge Anilin entsprechende Inaktivierung tritt augenblicklich ein; dabei besteht keine Abhängigkeit des Vergiftungsgrades von der Konz. des anwesenden Substrates (Rohrzucker). Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Anilinmenge u. relativer Aktivität des Enzyms darstellt, ist eine Dissoziationskurve mit dem Parameter $2,5 \cdot 10^{-4}$. Die Dissoziationskonstante ist zu groß, um genügend sichere Schlüsse über die molekulare Konz. des Enzyms zu gestatten. Ein Amin, bei dem die Affinität zum Enzym von höherer Größenordnung gewesen wäre, konnte bisher nicht gefunden werden. — Die Inaktivierung durch Anilin kann durch Zusätze von Benzaldehyd oder Aceton zum Teil wieder aufgehoben werden. Es liegt danach nahe, anzunehmen, daß Anilin an Saccharase mittels einer Aldehydgruppe gebunden wird, u. daß die Verb. Saccharase-Anilin die Struktur einer SCHIFFSchen Base besitzt. Für einige derartige Systeme wurden die Gleichgewichte untersucht, u. folgende Konstanten gefunden:

	Dissoziationskonstante K	Affinitätskonstante $1/K$
Formaldehyd-Anilin	$(18 \pm 3) \cdot 10^{-2}$	5—7
Formaldehyd-Toluidin	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	25—50
Benzaldehyd-Anthranilsäure	sehr groß	sehr klein

Die Affinitätskonstanten stimmen im Verhältnis zueinander mit den Wirkungsstärken der Basen gegen Saccharase überein. Die Frage, ob in der Tat Saccharase eine Aldehydgruppe enthält, erst recht diejenige, ob diese Gruppe die für die enzymatische Inversion erforderliche Bindung zwischen Saccharase und Rohrzucker vermittelt, ob überhaupt die Vergiftung durch Besetzung eben der jene Bindung vermittelnden Gruppe zustande kommt, bleibt offen.

Von anderen Aldehydreagenzien (*Phenylhydrazin*, *Hydroxylamin*, *Semicarbazid*, H_2CN , Na_2SO_3) wirkte Phenylhydrazin am stärksten vergiftend, doch erreichte die Wrkg. erst nach einer gewissen Inkubationszeit ihren Höchstwert. — Von Aminreagentien zeigte *Formaldehyd* eine mit der Zeit bis zu einem gewissen Endwert zunehmende Wrkg., *Diazoniumchlorid* eine vermutlich irreversible. — *Chininsulfat* ließ entgegen Angaben von DUCLAUX nur geringe Wrkg. erkennen, das Saponin *Cyclamin* gar keine. (Fermentforschung 4. 29—63. 12/8. [25/3.] Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochschule.) SPIEGEL.

Olof Svanberg und H. v. Euler, *Über Giftwirkungen bei Enzymreaktionen*. III. Mitteilung: *Über den Einfluß von Kupfersulfat auf die Autolyse der Hefe*. (II. Mitteilung vgl. Fermentforschung 4. 29; vorst. Ref.) Wie schon in der ersten Mitteilung angegeben, übt $CuSO_4$ im Gegensatz zu Ag- und Hg-Salzen auf die Wirksamkeit von Saccharase keine oder nur schwache Giftwrkg. aus. Es wurde daher erwartet, daß Zusatz von $CuSO_4$ zu abgepresster Hefe die autolytischen Vorgänge genügend stark hemmen würde, um auf diesem Wege hochaktive Saccharasepräparate gewinnen zu lassen. Es ergab sich in der Tat bei Anregung der Selbstgärung ein verzögernder Einfluß auf die Autolyse. Die Saccharase geht aber bei den mit $CuSO_4$ behandelten Proben nicht oder doch in bedeutend geringerem Grade als sonst in den Saft über. (Fermentforschung 4. 90—96. 12/8. [19/5.] Stockholm, Lab. d. Hochschule.) SPIEGEL.

H. Dold, *Über Bakterientransport durch den Dampf bakterienhaltiger Flüssigkeiten*. Es wird nachgewiesen, daß Wasserdampf von 100° nicht unter allen Umständen als steril betrachtet werden darf. Der Dampf von Fll., die nur vegetative Bakterienformen enthalten, erwies sich zwar regelmäßig steril, derjenige von reichlich Sporen enthaltenden (*Bac. subtilis*, *mesentericus*, *anthracis*) ließ dagegen die betreffenden Arten unter gewissen Bedingungen manchmal nachweisen, namentlich bei raschem Erhitzen zu lebhaftem Sieden in den ersten Sekunden und Minuten nach Siedebeginn. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 558—62. 14/8. Schanghai, Dtsch. Medizin- u. Ingenieurschule.) SPIEGEL.

Egerton Charles Grey, *Die Enzyme, welche die Zersetzung der Glucose und des Mannits bewirken*. Teil IV. *Die Gärung der Glucose in Gegenwart von Ameisensäure*. (III. vgl. Proc. Royal Soc. London B. 90. 92; C. 1919. I. 95.) Läßt man die Zers. von Glucose durch *Bac. coli communis* in Ggw. von Calciumformiat vor sich gehen, so wird die B. von CO_2 und H_2 stark vermehrt. Die Menge des A. stieg nur in einem Vers., während sie in 3 Verss. deutlich vermindert wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß nicht nur der aus Glucose, sondern auch der aus Ameisensäure entstehende Wasserstoff an der B. von A. sich beteiligt. (Proc. Royal Soc. London B. 91. 294—305. 7/8. [3/5.] Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Tokio Mito, *Über die asymmetrische Spaltung der racemischen Polypeptide durch abgetötete Bakterien*. I. Mitteilung. Läßt man abgetötete Kulturen von *Bacterium coli commune* oder *Staphylococcus aureus* längere Zeit bei 37° auf eine wss. Lag. von *d,l-Leucylglycin* einwirken, so wird *l-Leucin* abgespalten. Dasselbe

wurde über das Cu-Salz isoliert. Das Filtrat vom Cu-Salz wurde mit H₂S behandelt u. zeigte dann in stark salzsaurer Lsg. schwache Linksdrehung, wodurch die Anwesenheit von d-Leucylglycin sehr wahrscheinlich wird. Jedoch konnte dieses ebensowenig wie Glykokoll in reinem Zustande gewonnen werden. (Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto 1. IV. 433—38. 9/8. 1920. [3/7. 1916.] Kioto, Lab. d. Kais. med. Univ.-Klinik; Sep. v. Vf.) RICHTER.

F. Fukuda, *Experimentelle Untersuchungen über Milzbrandinfektion bei Ratten*. Durch wenige Tierpassagen konnte die Virulenz eines Milzbrandstammes so erhöht werden, daß subcutane Einspritzung von 1 Öse bei weißen Ratten regelmäßig nach 27—54 Stdn. zum Tode führte. Gleichzeitige Injektion von 0,001—0,03 g CaCl₂ verlangsamte den Krankheitsverlauf. Vorher mit *Naganatrypanosomen* infizierte Ratten erlagen trotz Infektion mit großen Dosen Milzbrand meist später; eine antagonistische Wrkg. der Milzbrandbacillen gegen die Trypanosomen wurde nicht beobachtet. Bzgl. der antagonistischen Wrkg. von *Bact. pyocyaneum* gegen Milzbrand wurden die Ergebnisse von EMMERICH und LOEW (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 16) bestätigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 516—21. 14/8. Zürich, Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

H. v. Meyenburg, *Versuche zum Nachweis von Schimmelpilzen im Mageninhalt der Leiche und der Entwicklungshemmung oder -förderung von Schimmelpilzen durch Mageninhalt als Nährbodenzusatz*. Die durch Beobachtung von Schimmelpilzaffektionen der Magenwand angeregten [Unterss. ergaben bei Unterss. des Mageninhaltes von 30 zur Sektion gelangten Leichen nur einmal, bei einem im Coma verstorbenen Diabetiker, positives Ergebnis, aber ferner in einem Falle den Beweis, daß selbst bei zweifellos vorhandenen Schimmelpilzen deren Züchtung durch das angewandte Verf. — Verimpfung des Mageninhaltes auf SABOURAUDSche Maltoseagarplatten — nicht zu gelingen braucht. Verss., den Einfluß des Mageninhaltes auf die Entw. eines menschenpathogenen Stammes von *Aspergillus fumigatus* festzustellen, haben zu entscheidenden Ergebnissen nicht geführt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 554—58. 14/8. Luzern, Kantonale Krankenanst. Lausanne, Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

3. Tierchemie.

R. S. Hiltner und H. J. Wichmann, *Zink in Austern*. Zn wird wenigstens in den Austern aus den atlantischen Gewässern allgemein gefunden. Es besteht keine direkte Beziehung zwischen Zn-Gehalt und Körpergewicht, keine Gleichmäßigkeit des Verhältnisses Zn : Cu, noch eine Beziehung zwischen dem Zn-Gehalt und dem W., in dem die Tiere wuchsen. Auch in den Pflanzen u. der organischen M., die mit den Austern gefischt wurden, fanden sich beträchtliche Mengen Zn u. zuweilen Spuren Cu, mit dem jenes wahrscheinlich stets vergesellschaftet ist. Wahrscheinlich können beide Metalle von den Austern, besonders in stark mit metallurgischen und Fabrikabfällen verunreinigtem W., weit über die funktionellen Erfordernisse hinaus absorbiert und gespeichert werden. (Journ. Biol. Chem. 38. 205—21. Juni [28/3.] 1919. U. S. Dep. of Agric., Bureau of Chem.) SPIEGEL.

S. Edlbacher, *Über die freien Amidogruppen der Eiweißkörper*. III. Mitt. (II. Mitt. Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 287; C. 1920. III. 558.) Es wird, entgegen der in der ersten Mitteilung (Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 52; C. 1919. IV. 956) geäußerten Ansicht dargetan, daß sich die Proteine bei der Methylierung durch Dimethylsulfat nicht anders verhalten, als bei der durch HERZIG u. LANDSTEINER (Biochem. Ztschr. 61. 458; C. 1914. I. 2058) studierten Methylierung durch Diazomethan. Es besteht nur ein Unterschied in der Deutung, indem letztere Forscher annehmen, daß jedes 5. u. 6. N-Atom der Proteine monomethyliert wird, während

Vf. es für wahrscheinlicher hält, daß jedes 20. N-Atom trimethyliert wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 153—55. 10/7. [28/4.] Heidelberg, Physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

J. Herzig, *Über die freien Amidogruppen der Eiweißkörper. Bemerkung zur vorstehenden Notiz.* Da bei der Einw. von Diazomethan auf Glykokoll, Hippursäure, Alanin, Glutaminsäure und Tyrosin nur monomethylierte Derivate entstehen, da Dimethylsulfat sich gegenüber Proteinen wie Diazomethan verhält, nimmt Vf. an, daß auch bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Proteine monomethylierte Derivate entstehen, und daß bei der Methylierung außer Amino- auch andere Gruppen in Rk. treten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 156—57. 10/7. [11/5.]) GÜ.

J. Verne, *Über die Oxydation des Carotins der Crustaceen und über das Vorkommen eines Cholesterinreaktionen gebenden Körpers unter den Oxydationsprodukten.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 83. 963; C. 1920. III. 259.) Die O_2 -Bindung reinen, aus den Integumenten extrahierten Carotins ist im Anfang gering (3—3,5%), steigt langsam an und erreicht nach Wochen Werte von 20—30%; bei höherer Temp. verläuft die Oxydation rascher, am intensivsten durch Chromsäure oder Dichromate. Im Laufe der Oxydation ändert sich die Farbe des Carotins, das schließlich farblos wird, zugleich wird es amorph, ll. in A., die Absorptionsstreifen verschwinden; nach vollkommener Entfärbung ist das Prod. linksdrehend (in Chlf. gel. $\alpha_D = -20^\circ$); F. wird niedriger, ändert sich aber nach dem Grade der Oxydation. Das Oxydationsprod. färbt sich mit Osmiumsäure und Sudan und gibt die Cholesterinrk. von SALKOWSKI, LIEBERMANN und SCHIFF. In dem Hepatopankreas von Hummern und Krebsen fand sich reichlich, im Blut wenig, im Unterhautgewebe kein Cholesterin. — Vf. nimmt an, daß Carotin ebenso wie Cholesterin polycyclische Kerne enthält, welche es der Gruppe der Terpene nahe bringen. (C. r. soc. de biologie 83. 988—90. 3/7.*) ARON.

John J. Sampson, *Das Alter, in dem Trypsinogen im foetalen Pankreas auftritt.* Bei einer Länge von 65—72 mm, entsprechend einem intrauterinen Alter von 50—53 Tagen, tritt im Pankreas des Schweineembryos Trypsinogen in einer Menge auf, die nach Aktivierung genügt, um Eiweiß in refraktometrisch meßbarer Weise abzubauen. (Journ. Biol. Chem. 38. 345—54. Juni [24/4.] 1919. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Biochem. and Pharmacol.; Dep. of Anatomy.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

John H. Northrop, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Inaktivierung von Pepsinlösungen.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 113; C. 1920. IV. 315.) Gelöstes Pepsin ist bei 38° sehr beständig, wenn die H-Ionenkonz. der Lsg. ungefähr 10^{-5} oder $p_H = 5,0$ ist. Wächst die H-Ionenkonz. über diesen Wert hinaus, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Pepsins langsam zu. Ist die H-Ionenkonz. aber geringer als dieser Wert, so zerfällt das Pepsin sehr rasch. Die Reinheit der Enzymlg. und die Art das Anions der Säure sind ohne Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Pepsins u. auf die Größe der H-Ionenkonz., bei der das Enzym stabil ist. (Journ. Gen. Physiol. 2. 465—70. 20/5. [14/2.] Lab. d. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unterss.) J. MEYER.

John H. Northrop, *Die Wirkung der Konzentration des Enzyms auf die Verdauungsgeschwindigkeit von Proteinen durch Pepsin.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 465; vorst. Ref.) In einigen Fällen erwies sich die Verdauungsgeschwindigkeit der Proteine durch Pepsin als nicht proportional der Gesamtkonz. an Pepsin. Diese Beobachtung läßt sich durch die Tatsache erklären, daß das Enzym in der Lsg. mit einem anderen Stoffe, dem Pepton, im Gleichgewicht steht, und daß dieses Gleichgewicht sich nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung:

$$\text{Pepsinkonz.} \cdot \text{Peptonkonz.} = \text{Pepsin-Peptonkonz.} \cdot K$$

ausdrücken läßt. Es wird dann angenommen, daß nur das nichtgebundene Pepsin

die Hydrolyse der Proteine bewirkt. Diese Annahme wird durch Versuche quantitativ bestätigt. Pepsin, das durch Alkali inaktiviert worden ist, tritt in das Gleichgewicht in demselben Umfange wie aktives Pepsin ein. Hält man die Peptonkonzentration gegenüber der des Pepsins groß, oder hält man die Substratkonzentration konstant, so ist die relative Änderung der aktiven Pepsinmenge umgekehrt proportional der Peptonkonz., u. es gilt die SCHÜTZSCHE Regel, die sich durch Vereinfachung der abgeleiteten Gleichungen ergibt. Es wird dann eine Gleichung abgeleitet, welche für den ganzen Verdauungsvorgang mit Ausnahme der ersten Minuten bei variabler Enzymkonz. gilt. Die Gleichung ist identisch mit der Gleichung von ARRHENIUS für die Verseifung von Äthylacetat durch NH_3 . Es werden zum Schluß mehrere Analogien zwischen der Einw. von Pepsin auf Albuminlsgg. und von Toxinen auf einen Organismus dargelegt. (Journ. Gen. Physiol. 2. 471—98. 20/5. [16/2.] Lab. d. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unters.) J. MEYER.

John H. Northrop, *Der Einfluß der Konzentration des Substrates auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Proteinen durch Pepsin.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 2. 471; vorst. Ref.) Es wird ausgeführt, daß die scheinbaren Ausnahmen vom Massenwirkungsgesetz, die man bei Enzymrkk. findet, katalytischen Rkk. in homogenen Lsgg. entsprechen. Es wird zur Erklärung die Hypothese aufgestellt, daß die aktive Masse der reagierenden Stoffe der Gesamtkonz. dieser Stoffe nicht proportional ist. Im Anschluß an diese Annahme wird gezeigt, daß bei gegebener Pepsinkonz. die relative Verdauungsgeschwindigkeit von konz. und verd. Proteinlsgg. stets dieselbe ist. Wenn die Verdauungsgeschwindigkeit von der Sättigung der Enzymoberfläche an Substrat abhängen würde, so müßte die relative Verdauungsgeschwindigkeit konz. Proteinlsgg. mit der Konz. des Enzyms schneller wachsen als in verd. Lsgg., was aber nicht zutrifft. Die Verdauungsgeschwindigkeit und die Leitfähigkeit von Eiweißlsgg. verschiedener Konz. sind bei demselben pH ungefähr proportional. Dies stimmt mit der PAULISCHEN Annahme überein, wonach hauptsächlich das ionisierte Protein von dem Enzym angegriffen wird. Die Verdauungsgeschwindigkeit nimmt ab, wenn die innere Reibung der Proteinlsgg. stark zunimmt. Dieser Effekt ist wahrscheinlich mechanischer Natur und ist auf die Verringerung der Diffusion des Enzyms zurückzuführen. (Journ. Gen. Physiol. 2. 595—611. 20/7. [18/5.] Lab. d. ROCKEFELLER-Inst. f. med. Unters.) J. MEYER.

Frederic Fenger und Mary Hull, *Beziehungen der Pankreasenzyme.* Pankreas ist in der Norm von deutlich saurer Rk. und hoher diastatischer, erheblicher lipolytischer und einiger proteolytischer Kraft. Während das diastatische Enzym bereits seine volle Wirksamkeit besitzt, kann die Stärke des lipolytischen Enzyms durch Zusatz von Galle fast verdoppelt werden, die des proteolytischen Enzyms durch Duodenalschleimhaut auf das Mehrfache. Galle hat für sich keine meßbare Enzymwrkg., scheint aber außer der Fähigkeit zur Aktivierung des lipolytischen Enzyms diejenige zu besitzen, den Fettspaltungsprozeß gegen tryptische Einw. zu schützen. In Verb. mit Duodenalschleimhaut stabilisiert sie ferner das sonst empfindliche diastatische Enzym. (Journ. Biol. Chem. 38. 487—500. Juli [21/4.] 1919. Chicago, Lab. von ARMOUR and Co.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden und Arthur Weil, *Studien über Lipasewirkung.* Die Synthese optisch-aktiver Fette durch ABDERHALDEN u. EICHWALD gewährte die Möglichkeit zur Prüfung, ob bei Spaltung von Fett ähnliche Beziehungen zwischen der Struktur und Konfiguration des Substrates und der Wrkg. eines Fermentes bestehen, wie bei derjenigen von Kohlenhydraten und Polypeptiden. Als Lipase diente das fettspaltende Ferment von Rinderpankreas. Die Verss. wurden, um den natürlichen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, in $\frac{1}{10}$ -n. NaHCO_3 -Lsg. vorgenommen. Es zeigte sich, daß Lsgg. von NaHCO_3 bei 38° für sich Glyceride zu verseifen vermögen. Die Geschwindigkeit nimmt mit zunehmender Verdünnung der

Fette und steigender Konz. an NaHCO_3 zu. Diacetin wird bei gleichen molaren Konz. schneller verseift, als Triacetin, dieses schneller als Tributyrin, während Tristearin nach 22 Stdn. kaum nachweisbar gespalten war. In gemischten Fetten wird die in β -Stellung angelagerte Stearinsäure schneller abgespalten, als in α -Stellung befindliche. (Auch das β -Stearo- α,α -dichlorhydrin wird in Emulsionen leicht verseift.)

Es ergab sich nun, daß die untersuchte Lipase in ihrer katalytischen Wrkg. unspezifisch, von der molekularen Struktur und der sterischen Isomerie der Fette unabhängig ist. Die Verseifungsgeschwindigkeit wird durch die benutzten Pankreaspräparate bei einer molaren Konz. der Fette von $m/30$ beschleunigt für α,α -Diacetin um ca. 10%, Triacetin 45%, α,β -Dibutyro- γ -chlorhydrin 100%, Tributyrin 300%, für Abspaltung der Stearinsäure im β -Acetodistearoglycerin um 220%, im β -Steardiacetoglycerin um 73%. Für Ester des A., des Cholesterins und des Glycerins gelten bzgl. Beschleunigung der Verseifungsgeschwindigkeit in NaHCO_3 -Lsg. die gleichen Gesetze. Die Annahme einer besonderen Esterase neben der die Triglyceride spaltenden Lipase läßt sich daher nicht aufrecht erhalten. — Die Wrkg. der Glycerinextrakte aus Pankreas wird durch Ultrafiltration geschwächt; die Filtrate können durch den Filtrerrückstand wieder aktiviert werden. (Fermentforschung 4. 76–89. 12./8. [7/2.] Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

R. S. Reed, *Die Natur der Geschwindigkeit des Wachsens*. Nach älteren Annahmen soll die Geschwindigkeit des Wachsens der Geschwindigkeit einer autokatalytischen Rk. entsprechen. Es wurde daher das Wachstum verschiedener Pflanzen, nämlich der Sprossen von Pfirsichen, Walnüssen, von Mais und außerdem von Färsen untersucht. Demnach kann das Wachstum als eine chemische Rk. betrachtet werden, deren Ergebnis der reife Organismus ist. Das Wachstum der jungen Pfirsichsprossen entsprach tatsächlich dem Verlaufe einer autokatalytischen Rk. Junge Walnußschößlinge zeigten im Verlaufe einer Saison mehrere Wachstumsperioden, von denen aber jede autokatalytischen Charakter trug. Im allgemeinen folgt das Wachstum einem wohldefinierten, quantitativen Verlaufe, der nach verschiedenen Kriterien beurteilt werden kann. Beim Mais z. B. bestehen diese Kriterien im grünen Gewichte, im trockenen Gewichte und in der Pflanzenhöhe. Beim jungen Rindvieh jedoch kann sowohl das Gewicht wie auch die Größe des Tieres als Kriterium dienen. (Journ. Gen. Physiol. 2. 545–61. 20/5. [5/3.] Riverside, Anstalt für tropische Agrikultur der Universität Californien.) J. MEYER.

Paul Gloess, *Nutzbarmachung der Meeresalgen zur Ernährung*. Es wird von Ernährungsverss. an Pferden mit solchen, zum Teil von den Salzen, von Jod und Brom befreiten Algen (vgl. Moniteur scient. [5] 6. 97; C. 1917. I. 141), insbesondere mit Laminaria, berichtet, die für die Verwendung der Algen sehr günstige Ergebnisse gehabt haben. Einige der Versuchspferde waren an Lymphagitis erkrankt; die Krankheit verschwand während des Vers. infolge der Spuren von Jod, die in den verfütterten Laminarien noch geblieben waren. Wie für Pferde haben sich die entsalzten Algen auch für Rinder, Schafe, Schweine, Hühner, Enten u. Gänse nach vielfältigen Erfahrungen bewährt. Auch für die menschliche Ernährung sind die Algen nach entsprechender Zubereitung verwertbar. Neben den Laminarien kann man auch die anderen Braunalgen, wie Fucus, gebrauchen; diese sind aber weniger reich an N-Substanz, u. ihre Cellulose ist weniger verdaulich als die der Laminarien, so daß sie mehr zur Ernährung der Wiederkäuer geeignet erscheinen. Vf. kann eine von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Vereinfachung des von ihm angegebenen Verf. der Entsalzung nicht befürworten, weil bei unvollständiger Entsalzung (die Laminarien enthalten im Mittel 30%, Fucus 20% mineralischer Salze) noch schädliche Kalisalze (Herzgift) zurückbleiben. — Im Gegensatz zu der An-

gabe von LAPICQUE entstehen sehr verschiedene Erzeugnisse, je nachdem man die Algen mit CaO oder Säure behandelt. (Moniteur scient. [5] 10. 3—5. Jan.) RÜHLE.

W. Lénárd, *Eine Agar-Agar fressende Milbe. Züchtung des Tyroglyphus longior (Gerv.) auf Agar.* Die Züchtung auf Fleischwasserpeptonagar gelang in Ggw. von Bakterien. (Proteus X 19 oder B. coli commune), nicht aber ohne solche. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 539—41. 14/8. Budapest, Bakter. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

L. Gózony, *Kultur von Flagellaten in festen Nährböden.* Die Züchtung von Flagellaten (aus dem Blute einer Eule) gelang unter B. isolierter Kolonien auf Agar mit Zusatz von Kaninchenniere. Andere Organe des Kaninchens, sowie die Organe von Meerschweinchen und Kalbfoeten haben sich weniger gut bewährt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 84. 565—66. 14/8. Budapest, Bakter. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. D. Emmett und Floyd P. Allen, unter Mitwirkung von G. O. Luros und M. Sturtevant, *Ernährungsstudien über das Wachstum von Froschlarven (Rana pipiens).* I. Mitteilung. Die bisherigen Versuchsergebnisse werden unter Vorbehalt folgendermaßen gedeutet: 1. Ein großer Gehalt an Fett in der Nahrung beeinträchtigte sowohl das Körperwachstum, als die Entw. der Hinterbeine. — 2. Vitamine-Typen des wasserl. B und des fettl. A — schienen für n. Wachstum und Entw. nötig; das Fehlen von B machte sich vielleicht stärker geltend, als das von A. Bei Fehlen beider waren Wachstum und Entw. deutlich verzögert. — 3. Der Eiweißgehalt der Nahrung schien eine geringere Rolle in der Entw. der Hinterbeine zu spielen, wenn das gegebene Lactalbumin sich zwischen 10 u. 30% hielt, gleichviel, ob beide Vitamine, eins oder keins vorhanden waren. Der Leibesumfang war bei mit viel Eiweiß gefütterten Kaulquappen am größten bei Ggw. beider Vitamine. — 4. Lactalbumin, Rindfleisch- und Hafereiweiß brachten in sonst vollständiger Nahrung schnelle Entw. zustande, Maisklebereiweiß gab nur dürftige Resultate. — 5. Ersatz von Stärke durch Dextrin bedingte keine Änderung. — Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Temp. eine erhebliche Rolle spielt — zu niedrige Temp. macht die Kaulquappen träge, zu hohe führt zu abnormen Veränderungen, die zum Tode führen können —, und daß die Neigung der Tiere, ihre Toten zu verzehren, zuweilen die genossene Nahrung nicht sicher festzustellen gestattet. (Journ. Biol. Chem. 38. 325—44. 4 Tafeln. Juni [21/4.] 1919. Detroit, Lab. von PARKE, DAVIS and Co.) SPIEGEL.

E. B. Hart und G. C. Humphrey, unter Mitwirkung von H. H. Sommer, *Können „hausgewachsene Rationen“ Eiweißstoffe von geeigneter Qualität und Quantität für hohe Milchproduktion bieten?* Als „hausgewachsene Rationen“ werden Mischungen aus Cerealsamen, Ensilage und Klee oder Alfalfaheu bezeichnet. Vff. zeigen, daß damit bei Farmkühen von hoher Milchproduktionsfähigkeit diese nicht aufrecht erhalten werden kann, während bei Kühen mit geringer Milchleistung, aber starker Futteraufnahme das N-Gleichgewicht damit erhalten werden kann. (Journ. Biol. Chem. 38. 515—27. Juli [20/5.] 1919. Madison, Univ. of Wisconsin.) SP.

Carl O. Johns, A. J. Finks und Mabel S. Paul, *Studien über Ernährung.* I. *Der Nährwert von Cocosnußglobulin und Cocosnußpreßkuchen.* Das Globulin der Cocosnuß kann als alleiniges Eiweiß in sonst vollständigem Futter bei Ratten n. Wachstum hervorrufen. Auch der im Handel befindliche Preßkuchen aus Cocosnuß gibt für nahezu n. Wachstum ausreichendes Eiweiß. Er enthält zugleich genügend wasserl. und anscheinend auch etwas fettl. Vitamin, doch wird durch Zusatz von Butterfett zur Kost die Wrkg. erhöht. (Journ. Biol. Chem. 37. 497—502. April. [7/2.] 1919. Washington, Dep. of Agric.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, unter Mitwirkung von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Der Nährwert des Weizensamens und*

seiner Mahlprodukte. Die für die dauernde Erhaltung erwachsener Ratten nötige Menge Eiweiß des ganzen Weizenkorns ist größer als diejenige bei Verfütterung der Eiweißkörper von Milch oder verschiedenen anderen Futtermitteln. Noch mehr spricht sich dieser Unterschied im Einfluß auf das n. Wachstum junger Ratten aus. Das „Rohprotein“ des im Handel erhältlichen Weizenkeimes ist demjenigen des ganzen Kornes oder des Endosperms für erwachsene Tiere überlegen; für das Wachstum der Jungen besteht diese Überlegenheit in geringem Grade gegenüber Ganzkorn, in starkem gegenüber Endosperm. Das „Rohprotein“ der Kleie des Handels ist dem des Keimes etwas, dem des Endosperms entschieden für das Wachstum überlegen. Sind sonach die Proteine des Endosperms für diesen Zweck nicht geeignet, so werden sie durch Zusatz von Fleisch, Milch oder Eier im Wert so gesteigert, daß eine große Ersparnis im Eiweißverbrauch erzielt werden kann.

Der Weizenkeimling des Handels ist reich an wasserl. Vitamin, Kleie u. Mehl enthalten davon viel weniger. Der reine Keimling, getrennt von allen anderen Samentteilen, genügt als alleinige Vitaminquelle zur Erhaltung junger Ratten, aber nicht für ihr Wachstum, selbst in Mengen, die den hierfür genügenden des Handelsprod. entsprechen. Weizensamen, aus denen der Keimling entfernt wurde, sind noch reich an wasserl. Vitamin. Ratten, die 1 Jahr nach der Entwöhnungszeit mit Nahrung, die 92% Weizen oder 50% Keime des Handels enthielt, gefüttert wurden, erreichten volle Reife ohne irgendein Zeichen, daß der Weizen eine toxische Substanz enthält. — Auf Grund dieser Ergebnisse wird die Frage erörtert, bis zu welchem Grade die Ausmahlung des Mehles für den allgemeinen Gebrauch erwünscht ist. (Journ. Biol. Chem. 37. 557—601. 14 Tafeln. April. [20/2.] 1919. New Haven, Connecticut Agr. Exp. Station; YALE Univ.) SPIEGEL.

C. Bidault und G. Couturier, *Wirkung der Hitze auf die Vitamine des Fleisches*. Ratten, die mit Nahrungsgemischen aus sterilisiertem Fleisch, konz. Bouillon, Zucker, Salzen, im Autoklaven erhitzter Stärke und ebenso erhitztem Schmalz gefüttert wurden, erkrankten an den für Avitaminosen charakteristischen nervösen Störungen um so sicherer und rascher, je höher die Temp. war, bei der das Fleisch (Büchsenkonserven) erhitzt wurde; das bei 129—130° sterilisierte Fleisch war bei allen Tieren schädlich. Die Störungen heilten prompt auf einige ccm Milch, Orangensaft, 4—5 g frisches Fleisch oder 6—8 g rohe Karotten. Das Wachstum der Tiere stockte bei den jungen so ernährten Tieren, die Störungen traten bei ihnen ohne Gewichtsabnahme auf, bei den ausgewachsenen ging den nervösen Störungen ein plötzlicher Gewichtsabfall voraus. Die Störungen beruhen nicht auf einer toxischen Wrkg. des sterilisierten Fleisches, sondern auf einem Mangel an accessorischen Faktoren. (C. r. soc. de biologie 83. 1022—23. 10/7.* Lab. f. Unters. v. Armeekonserv.) ARON.

J. Lefèvre, *Grundumsatz und physiologische Energieminima*. Scharfe Ablehnung des ungenauen und veränderlichen Begriffes „Grundumsatz“, der in der tierischen Wärmelehre nicht unter den Werten angeführt werden darf, welchen große wissenschaftliche und praktische Bedeutung zukommt. (C. r. soc. de biologie 83. 1039—42. 10/7.*) ARON.

Rudolf Cobet, *Über Jodausscheidung im menschlichen Harn und über die Brauchbarkeit der Jodsalze zu Resorptionsversuchen*. Bei Resorptionsverss. mit Jodiden wählt man als Vergleichswert am besten die in den ersten 3 Stdn. nach der J-Zufuhr im Harn ausgeschiedene J-Menge. Nach intravenösen Injektionen gleicher Mengen von NaJ-Lsg. werden in dieser Zeit von verschiedenen Personen infolge individueller Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der Nieren sehr wechselnde J-Mengen ausgeschieden. Bei derselben Person zeigen sich jedoch bei wiederholten Injektionen nur geringe, höchstens 20% betragende Schwankungen in der J-Ausscheidung der ersten 3 Stdn. Bei Zufuhr wechselnder J-Mengen geht

die Größe der Ausscheidung im Harn der eingeführten J-Menge einigermaßen parallel. Bei vergleichenden Resorptionsvers. an derselben Person dürfen erst Unterschiede in der J-Ausscheidung von mehr als 20% auf Schwankungen in der Resorptionsgeschwindigkeit bezogen werden. Die bei Resorptionsvers. an verschiedenen Personen gewonnenen Werte für die J-Ausscheidung geben keinen absol. Maßstab für die Resorptionsgeschwindigkeit, sie gestatten darüber nur ein Urteil, wenn man zuvor durch intravenöse Injektionen die Leistungsfähigkeit der Nieren der betreffenden Individuen festgestellt hat. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 114—34. 16/7. Greifswald, Med. Klin. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Wilhelm Stepp, *Über das Auftreten von Acetaldehyd im Körper beim Abbau des Äthylalkohols*. Das früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 107. 29; C. 1919. IV. 957) vermutete Auftreten von Acetaldehyd im menschlichen Blute bestätigte sich bei der Unters. des Blutes bei akuter Vergiftung mit A. Die mit Phosphorwolframsäure entweißten Blutproben gaben Destillate, welche mit alkoh. J-Lsg. reagierten; das J-Bindungsvermögen verschwand nach Erhitzen mit Ag₂O. Der Nachweis des Aldehyds gelang auch mit der Rk. von RIMINI. Die in 100 ccm Blut enthaltene Menge Acetaldehyd berechnet sich auf 1,606 mg, in 100 ccm Harn auf 0,8063 mg. Bei einem mit 120 ccm A. vergifteten Hund ließ sich im Blut kein Acetaldehyd nachweisen, wohl aber in 100 ccm Harn 7,326 mg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 148—52. 16/7. Gießen, Med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

Shohei Hara, *Über die Ausscheidung der aromatischen Oxysäuren bei verschiedenen Krankheiten mit besonderer Berücksichtigung der Nephritiden*. Die quantitative Schätzung der aromatischen Oxysäuren im Harn kann als Mittel zur Nierenfunktionsprüfung verwandt werden. Vor dem Salicylsäureverf. hat die Methode den Vorteil, daß die kranke Niere nicht besonders belastet wird. Zur Ermittlung des Oxysäuregehalts wurde die BAUMANNsche colorimetrische Methode mit geringen Abänderungen verwandt. Unter 21 Nephritikranken zeigten 15 eine auffallende Verminderung der Oxysäureausscheidung, deren Konz. von der Harnmenge fast unabhängig war. Die Retention der Oxysäuren im Blute, bezw. ihr Verschwinden aus dem Harn ist, wo nicht als Ursache der Urämie, so doch jedenfalls als Erkennungszeichen ihres drohenden Eintritts zu betrachten. Unter 8 Schwangerschaftsnephritiden war nur in einem Falle die Ausscheidung nahezu sistiert, während sie sonst, in Übereinstimmung mit dem meist gutartigen Verlauf dieser Krankheit, normal war. Bei 8 leichten Fällen von Beriberi konnte keine abnorme Veränderung der Quantität der Oxysäuren festgestellt werden. Bei einem Fall von Eklampsie verschwanden die Oxysäuren während des Anfalles aus dem Harn, um mit dem Nachlassen der Symptome wieder aufzutreten. Möglicherweise sind mangelnde Entgiftung und Ausscheidung der aromatischen Oxysäuren infolge von Insuffizienz der Leber und Nieren die Ursachen der Eklampsie. (Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto 1. IV. 425—32. 9/8. 1920. [3/7. 1916.] Kioto, I. Med. Univ.-Klinik u. Univ.-Frauenklinik; Sep. v. Vf.) RICHTER.

Jean Turchini, *Zu der letzten Mitteilung von Ch. André über die Ausscheidung von Farbstoffen durch die Niere*. Die Versuchsordnung ANDRÉS (C. r. soc. de biologie 83. 971; C. 1920. III. 259) erscheint nicht ebenso glücklich und ebenso beweisend wie die früher vom Vf. benutzte; beide Autoren sind sich aber über die Drüsenfunktion der Niere einig. (C. r. soc. de biologie 83. 1036—38. 10/7.*.) ARON.

M. G. Foster, C. W. Hooper und G. H. Whipple, *Der Stoffwechsel der Gallensäuren*. II. *Normale Schwankungen bei gesunden Gallenstielhunden*. (I. vgl. FOSTER u. HOOPER, Journ. Biol. Chem. 38. 355; C. 1920. IV. 500.) Die Gallensäureausscheidung eines gesunden Stielhundes bei gemischter Kost zeigte von Tag zu Tag große Abweichungen. Morgens ist die Ausscheidung gewöhnlich etwas höher als nachmittags, sonst an einem gegebenen Tage von Stunde zu Stunde ziemlich

gleichmäßig. Die Menge Galle, die ein Hund von der Fistel während des Nachmittags und der Nachtpause auflecken könnte, verursachte keine nachweisbare Änderung in der Ausscheidung des folgenden Tages. Auch mäßige Mengen Galle, spät nachmittags in den Magen eingeführt, beeinflussten die Ausscheidung der Gallensäuren am folgenden Tage nicht. (Journ. Biol. Chem. 38. 367—77. Juni. [28/4.] 1919. San Francisco, Univ. of California Medic. School.) SPIEGEL.

M. G. Foster, C. W. Hooper und G. H. Whipple, *Der Stoffwechsel der Gallensäuren*. III. *Beibringung von Galle, Gallensäuren, Taurin und Cholsäure durch den Magen, um den Einfluß auf die Gallensäureausscheidung zu zeigen*. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 38. 367; vorst. Ref.). Nach peroraler Eingabe von mäßigen Mengen Galle wurden ca. 90% der darin enthaltenen *Taurocholsäure* (< 1,8 g) in den ersten 4 Stdn. ausgeschieden. Bei größeren Mengen (8—11 g *Taurocholsäure*) kann sich die cholagoge Wrkg. viele Stdn. und selbst Tage hinziehen. Wird eine größere Menge konz. Galle mit Zucker gegeben, so bewirkt dies eine sehr hohe Konz. (7—9%) an Gallensäuren in der ausgeschiedenen Galle. Dabei kann cholagoge Wrkg. fehlen. — *Taurocholsäure* und ihr Na-Salz, per os gegeben, haben die bekannte cholagoge Wrkg. und erscheinen zum großen Teile (40—60%) in der Fistelgalle innerhalb 4—6 Stdn. — Intravenös gegebenes *Taurin* ist ohne Einfluß auf die Ausscheidung der Gallensäuren. Mit *Cholsäure* zusammen per os gegeben, verursacht es deutliche Zunahme der Gallensekretion und der Gallensäureausscheidung, wie *Taurocholsäure* selbst. — *Cholsäure* für sich per os hat deutlich cholagoge Wrkg., während langer Hungerperioden verursacht es ein Minimum, während Vollfütterungsperioden dagegen ein Maximum der Gallensäureausscheidung. Dies hängt wahrscheinlich von der verfügbaren Menge *Taurin* ab. (Journ. Biol. Chem. 38. 379—93. Juni. [28/4.] 1919. San Francisco, Univ. of California Medic. School.) SPIEGEL.

M. G. Foster, C. W. Hooper und G. H. Whipple, *Der Stoffwechsel der Gallensäuren*. IV. *Endogene und exogene Faktoren*. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 38. 379; vorst. Ref.). Während Hungerperioden findet eine gleichmäßige Ausscheidung von *Taurocholsäure* beim Gallenfistelhund statt, ebenfalls gleichmäßig, aber bei demselben Hunde etwas niedriger, während Kohlenhydrat-(Zucker-)Fütterung, ähnlich dem unter gleichen Verhältnissen stattfindenden Rückgang der N-Ausscheidung. Im übrigen kann die Ausscheidung durch geeignete Zus. der Nahrung willkürlich beeinflusst werden. Reine Fleischkost gibt die höchsten Werte für eine 6 stündige Periode. Nach langer Hungerzeit reagiert das Tier auf stark eiweißhaltige Kost nicht mit der üblichen Erhöhung der Ausscheidung von Gallensäure; offenbar werden gewisse Vorstufen der Gallensäure in diesem Falle für andere Zwecke im Körper (vielleicht zum Ersatz wichtiger, in Beziehung zum Körpereiß stehender Substanzen) verwendet. — Eine mangelhaft funktionierende Leber (ECKSche Fistel) produziert bei der n. Kost weniger als die Hälfte der n. Gallensäuremenge. (Journ. Biol. Chem. 38. 393—411. Juni. [28/4.] 1919. San Francisco, Univ. of California Med. School.) SPIEGEL.

M. G. Foster, C. W. Hooper und G. H. Whipple, *Der Stoffwechsel der Gallensäuren*. V. *Kontrolle der Galleneinführung und der Nahrungsfaktoren*. (IV. vgl. Journ. Biol. Chem. 38. 393; vorst. Ref.). Es wird gezeigt, daß auch bei völligem Ausschluß der Gallenzufuhr, wie sie durch Lecken an der Fistel stattfinden könnte, die früheren Ergebnisse betreffs der Schwankungen der Gallensäureausscheidung von Tag zu Tag und die Steigerung durch Fleischeiß bestätigt werden. (Journ. Biol. Chem. 38. 413—20. Juni. [28/4.] 1919. San Francisco, Univ. of California Med. School.) SPIEGEL.

M. G. Foster, C. W. Hooper und G. H. Whipple, *Der Stoffwechsel der Gallensäuren*. VI. *Ursprung der Taurocholsäure*. (V. vgl. Journ. Biol. Chem. 38.

413; vorst. Ref.) Eigene Verss. im Verein mit solchen von v. BERGMANN und WOHLGEMUTH machen es wahrscheinlich, daß das im Körper gefundene Taurin von dem Cystin der Nahrung oder des Körpereiwisses abstammt. Es scheint im Überschuß über die jeweils zur Kombination mit der Cholsäure des n. Stoffwechsels erforderliche Menge vorhanden zu sein. Cholsäure ist der begrenzende Faktor, von dem die Menge der Gallensäureausscheidung in der Galle abhängt. Ihre Abstammung und ihr Schicksal sind noch nicht genügend geklärt. *Cholesterin*, für sich oder zusammen mit Taurin verfüttert, ändert die Gallensäureausscheidung nicht, ebenso wenig rote *Blutkörperchen*, per os oder nach Hämolyse intravenös gegeben, *Terpenhydrat* oder *Campher* für sich oder zusammen mit Taurin. (Journ. Biol. Chem. 38. 421—33. Juni. [28/4.] 1919. San Francisco, Univ. of California Med. School.) Sp.

Samuel B. Grant und Alfred Goldman, *Untersuchung über forcierte Atmung: Experimentelle Erzeugung von Tetanie*. Wenn ein Mensch willkürlich tief etwa 14-mal pro Minute $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. atmet, treten alle Tetaniesymptome auf. Die unmittelbare Folge der Überventilation ist Abnahme der CO_2 -Spannung, Zunahme der pH im Blut, der CO_2 -Kapazität des Blutes, des Ca-Gehaltes im Serum, Abnahme der NH_3 -Harnausscheidung u. Zunahme der pH im Harn. Die Tetanie scheint in diesem Fall durch Alkaliverlust hervorgerufen zu werden. (Amer. Journ. Physiol. 52. 209—32. 1/6. [15/2.] Washington, Univ.) MÜLLER.

Fritz Brunn, *Beiträge zur Diuresisfrage*. I. Mittlg. *Wie beeinflussen Kochsalzzulagen die Diuresis im Wasserversuch?* Entgegen den Beobachtungen in Tierverss. ergab sich beim Menschen unter innerlicher Zufuhr von NaCl (je 1 l 0,3 bis 2,4 $\frac{0}{10}$ ig. Lsg.) mit steigendem Zusatz desselben zum genossenen W. wachsende Hemmung der Diuresis; die Ausfuhr von NaCl im Harn der ersten 4 Stdn. ist trotz dessen höherer Konz. eher geringer als in der Norm. Ebenso verhielt sich NaHCO_3 , während Zucker stets die Diuresis steigerte. Bei den Salzen kommt es auf die Konz. der Lsg., nicht auf die absol. Salzmenge an. Im Blutserum zeigt sich bei allgemeiner Verwässerung nach Trinken von NaCl-Lsg. Zunahme des Gehaltes an $\frac{0}{10}$ ig. NaCl. (Zentralblatt f. inn. Med. 41. 657—65. 18/9. Prag, Propädeut. Klinik d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

J. B. Collip, *Subarachnoidale und intraarterielle Einverleibung von Natriumdicarbonat und anderen Elektrolyten*. Einspritzung von 1—10 $\frac{0}{10}$ NaHCO_3 intrarachnoidal in der Lendengegend des Rückenmarks erzeugt ebenso wie destilliertes W. und nicht isotonische NaCl-Lsg. nach 1—1 $\frac{1}{2}$ Min. starke tetanische Krämpfe. CaCl_2 hebt sie auf, wenn man ins Mark einspritzt. Einspritzung von NaHCO_3 , NaCl, KCl in die Gegend des Kleinhirns bewirkt Reizung der Atem-, Herzhemmungs- u. Gefäßzentra. CaCl_2 beseitigt die Wrkg. teilweise. — HCO_3' hat, intravenös zugeführt, eine spezifische zentrale Reizwrkg. auf verlängertes Mark und Vorderhornzellen. Kationenverschiebung, besonders von Ca'' im Nervengewebe, hat starken Einfluß. Sie wirkt neben der pH auf die Erregbarkeit des Nervensystems. (Amer. Journ. Physiol. 52. 483—97. 1/7. [8/4.] Edmonton [Canada], Univ. of Alberta.) MÜLLER.

Tadayoshi Suga, *Über den Einfluß der Brenztraubensäure auf die experimentelle Acidosis und Glykosurie*. Phlorrhizinkaniuchen mit zweitägiger Karenz und phlorrhizinfreien Kaninchen mit viertägiger Karenz wurden pro kg ca. 2 g Brenztraubensäure als Na-Salz per os oder subcutan einverleibt. Es wurde das scheinbar paradoxe Ergebnis erhalten, daß gleichzeitig eine erhebliche Zunahme der Acetonkörperausscheidung, namentlich der Oxybuttersäure, und eine Vermehrung des Blut- u. Harnzuckers beobachtet wurde. Diese Verss. machen die synthetische Neubildung von Zucker aus Brenztraubensäure im Tierkörper höchst wahrscheinlich. Bei der vermehrten Acetonkörperausscheidung dürfte die toxische Wrkg. der Brenztraubensäure auf die schon stark geschwächten Phlorrhizin- und Hungertiere eine

gewisse Rolle spielen. (Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto 2. III. 375—85. 9/8. 1920. [19/5. 1917.] Kioto, Lab. der Kais. Univ.-Klinik; Sep. vom Vf.)

RICHTER.

Richard Kolm und Ernst P. Pick, *Über das Vasomotorenzentrum des Kaltblüters*. Mit einer im Original beschriebenen Methode, welche es gestattet, die zentrale Gefäßwrkg. von Giften an Kaltblütern zu prüfen, ließen sich durch *Strychnin*, *Pikrotoxin*, *Cocain* und *Tetrahydronaphthylamin* weder an den Gefäßen der unteren Extremitäten, noch an denen des Splanchnicusgebietes zentrale Verengerungen nachweisen. Auch durch elektrische Reizung der Medulla ließen sich keine peripheren Gefäßverengerungen erzeugen. Die Verss. ergeben somit keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines Vasomotorenzentrums beim Frosch. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 135—47. 16/7. Wien, Pharm. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Theophile Raphael, *Änderungen in der Ergographenkurve nach Tabakrauchen*. In der Ergographenkurve treten nach Tabakrauchen periodische Schwankungen, Gruppen, auf. Da diese nur bei willkürlich geleisteter Arbeit, nicht nach elektrischer Reizung auftreten, sind sie eine Folge zentraler Ermüdung oder herabgesetzter zentraler Erregbarkeit. (Amer. Journ. Physiol. 52. 132—35. 1/5. [1/3.] Ann Arbor [Michigan], Univ. of Michigan.)

MÜLLER.

F. C. Koch, A. B. Luckhart und R. W. Keeton, *Studien über „Gastrin“*. V. *Chemische Untersuchungen von im „Gastrin“ vorhandenen Körpern*. (IV. vgl. Amer. Journ. Physiol. 51. 469; C. 1920. III. 497.) „Gastrin“ wird der von den Magendrüsen nach Einspritzung sekretorisch wirkender Stoffe abgesonderte Saft genannt. Zum Verss. dienten Hunde mit Magen fistel oder PAWLOWS kleinem Magen. Es steht die Frage zur Entscheidung, ob das sogen. Gastrin mit Sekretin identisch ist oder nicht. Sie wurde bisher nur experimentell-physiologisch, nicht auch chemisch behandelt. — Die aktive Substanz im Magenschleimhautextrakt wurde am käuflichen Magensaft durch Hitze koagulation, Konz. des Filtrats unter vermindertem Druck, Abstumpfen der Säure bis fast zur Neutralität, Fällern mit 95%ig. A., Einengen des Filtrats bei niedrigem Druck und Aufbewahren über Toluol gewonnen. Sie ist eine Base, die in saurer Lsg. durch $HgCl_2$ und aus alkal. Lsg. durch Adsorbentien gefällt wird. Die Base ist unl. in CS_2 , $CHCl_3$, Ä., Essigäther, Bzn., l. in Amylalkohol. Das letzte hat sie mit *Histamin* gemein, das aber im Gegensatz zu Gastrin aus dem Extrakt durch Pikrolonsäure oder Pikrinsäure gefällt wird. Purinbasenfällungen sind wirkungslos, Diazork. positiv. — *Gastrin* ist beständiger gegen Sauerstoff als *Sekretin*, ihm aber sehr ähnlich. Es scheint eine Imidazolbase zu sein, wie auch *Pilocarpin* u. *Histamin*, die stark sekretionsanregend auf die Magenschleimhaut wirken. (Amer. Journ. Physiol. 52. 508—20. 1/7. [16/4.] Univ. of Chicago, HULL-Labb. of Physiol. Chem. and Physiol.; Univ. of Illinois, College of Med.)

MÜLLER.

Fr. Uhlmann, *Über Acetaminophenolallyläther, ein neues Hypnoticum*. Das Präparat, dem Phenacetin nahe verwandt, bildet weiße, in h. W. fast unl., in A. und anderen organischen Lösungsmitteln ll. Blättchen vom F. 93°. In Verss. an Kaninchen, die mit Colibacillen oder Heuinfus behandelt waren, wurde gefunden, daß das Präparat bezüglich antipyretischer Wrkg. dem Phenacetin überlegen ist. Daneben zeigt es eine stark ausgeprägte narkotische Wrkg. Die maximale Dosis tolerata bei Kaninchen beträgt 0,5 g pro kg, bei Phenacetin 2 g pro kg. Zum größten Teil wird der Körper durch den Urin als p-Aminophenol (Indophenolrk. im Harn) ausgeschieden. In vitro zu Blut als Pulver zugesetzt, ruft er Hämolyse und Methämoglobinbildung hervor. Bei letalen Dosen läßt sich dies auch am Tier nachweisen. Mit Dial (Diallylbarbitursäure) kombiniert, zeigt das Präparat eine

Potenzierung. Ein entsprechendes Gemisch kommt als „*Dialacetin*“ in den Handel (Schweiz. med. Wochenschr. 50. 171—73. Bern, Phar. mak. Inst.) JOACHIMOGLU.**

Hubert C. Bristowe, *Akute ulceröse Stomatitis, durch Arzneimittel hervorgerufen*. Nach Gaben von *Antipyrin* und von *Acetylsalicylsäure* wurde hartnäckige ulceröse Stomatitis beobachtet, welche nach Aussetzen des Medikaments prompt heilte. (Brit. Medical Journal 1920. II. 399. 11/9.) ARON.

Hans Horst Meyer, *Die Wärmeregulationen im menschlichen Körper*. Die Körpertemp., welche in der Regel über derjenigen der Außenwelt steht, wird durch das *Wärmezentrum* im Gehirn reguliert. Dieses wird von Wärme betäubt, von Kälte erregt, auch elektrische Reize, vor allem aber sind chemische mit dem Blute zugeführte Reizstoffe wirksam: Verminderung der Ca-, relative Vermehrung der Na-Salze kann Fieber hervorrufen, ebenso die Bakterientoxine, manche Eiweißabbaustoffe und, gewisse organische Basen wie *Cocain*, *Tetrahydronaphthylamin*, *Adrenalin*. Die *Hormone* der Schilddrüse, des Hirnanhangs und der Nebennieren wirken teils stoffwechselsteigernd als „*Heizhormone*“, teils verbrennungshemmend als „*Kühlhormone*“. — Die *Fiebermittel* können wirken 1. durch anfängliche Narkose des Wärmezentrums und dadurch vom Gehirn aus veranlaßter Vermehrung der Wärmeabgabe ohne entsprechende Vermehrung der Wärme-B., z. B. *Antipyrin*, *Antifebrin*, *Salicylsäure*-Verb., 2. durch Hemmung der Wärme-B., z. B. *Chinin* und seine Verwandten. Wahrscheinlich gibt es noch eine dritte Art der Entfieberung, nämlich durch anfängliche Erregung des thermolytischen Apparates, des Kühlzentrums; so wirken heute praktisch als Fiebermittel nicht mehr verwandte Stoffe wie *Veratrin*, *Eisenhut*, *Fingerhut*. Gegen die toxische Lähmung des Wärmezentrums empfehlen sich Erregungsmittel, gegen die lebenbedrohende Hemmung *Opium*, das betäubt und betäubend belebt. (Naturwissenschaften 8. 751—56. 17/9 Wien.) ARON.

A. A. J. van Egmond, *Über die Wirkung einiger Arzneimittel bei partiellem Herzblock nebst Versuchen über Entstehen von Herzblock durch oligodyname Metallwirkung*. Am nach LANGENDORFF arbeitenden überlebenden isolierten Herzen des Kaninchens wird partieller Herzblock durch Abklemmung des HISSchen Bündels oder Aufbringen von 40%ig. Formalin oder Silbernitrat auf dieses oder durch dauerndes Berühren desselben mit 2 mm Kupferdraht hervorgerufen. Ähnlich, wenn auch schwächer, wirken andere Schwermetalle.

Strophanthin in therapeutischen Dosen verbessert die Leitung zwischen Vorhof und Kammer, in toxischen tritt Arythmie eher bei beschädigtem HISSchen Bündel auf, als am intakten Herzen. Die völlige Dissoziation ist nicht allein eine Folge von Leitungsstörungen, sondern auch abnorm zahlreicher Kammerreize. — *Strychnin* verbessert die Leitung noch bei Dosen, die auf Frequenz und Kontraktilität nicht wirken. — *CaCl*, verbessert in kleinen, verschlechtert in größeren Dosen die Leitung sowohl bei normalem Herzen wie bei Herzblock. — *BaCl*, verschlechtert immer die Leitung, *Coffein* erzeugt Leitungsstörungen zwischen Vorhof u. Kammer, *Campher* schädigt in größeren, allein wirksamen Dosen die Leitung. Nur in sehr kleinen Mengen (1 : 35 Million) tritt dabei in 50% der Verss. eine Zunahme der Kontraktilität ein. — *Adrenalin* wirkt nicht deutlich auf die Leitung. — *Physostigmin* wirkt leitungsschädigend auch in sehr kleinen Mengen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 180. 149—208. 24/4. 1920. [26/11. 1919.] Utrecht, Reichsuniv.) MÜLLER.

D. J. Edwards, *Die Beeinflussung des Arterien-drucks durch Verschluss gewisser Gefäßgebiete und durch Histamin*. Sperrt man während 4 Stdn. bei Hunden mehrmals je 20—30 Minuten lang den Blutstrom in den Hauptarterien oder den Hauptvenen von 3 Extremitäten oder in der unteren Darmvene oder der unteren Hohlvene unter dem Abgang der Nierenvene, gibt den Blutstrom immer 5 Minuten lang dazwischen frei, so beobachtet man in der optisch aufgenommenen Membranmanometerkurve der Carotis charakteristische Veränderungen, die auf eine Erschlaffung

des arteriellen Tonus in der Körperperipherie und Schädigung des Capillargebiets hindeuten. Grund ist wohl die zeitweise Dehnung u. dadurch Gewebsschädigung.

Histamin, das eine Erschlaffung der Capillaren infolge Schädigung des Endothels bewirkt, erzeugt bei mehrmals alle 10 Minuten wiederholter Injektion kleiner Dosen (0,04—0,05 mg) ähnliche Veränderungen in der Arteriendruckkurve. *Suprarenin* steigert sie danach noch mehr. Das ganze Bild entspricht dem eines beginnenden Shoks. (Amer. Journ. Physiol. 52. 284—95. 1/6. [22/3.] New York City, CORNELL-UNIV.) MÜLLER.

Emil Diehl, *Über die Störung der Wärmeregulation durch kollapsmachende Gifte*. Die Beobachtung des Blutdrucks und der Körpertemp. von Kaninchen, welchen verschiedene Kollapsgifte — *Amylenhydrat*, *Antifebrin*, *Dysenterietoxin* — zugeführt worden waren, ergaben, daß Blutdruck- und Temperatursenkung im Kollaps unabhängig voneinander verlaufen. Es handelt sich also um deutlich trennbare Wrkgg. auf die Wärmeregulation u. die Vasomotoren, welche zusammen laufen oder einander nachfolgen können. Beim Dysenteriegift fand sich im wesentlichen eine Störung der zentralen Wärmeregulation, welche nur die Gegenregulierung gegen Unterkühlung, nicht aber die gegen Überhitzung betrifft. Auch die peripheren Apparate der Wärmebildung und Wärmeabgabe bleiben intakt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 206—25. 27/8. Heidelberg, Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. F. Mc Clendon, Frank J. Myers, Leo C. Culligan und Carl S. Gydesen, *Faktoren, welche die Wasserstoffionenkonzentration des Ileums beeinflussen*. Die Acidität des Darminhalts im Ileum scheint mit dessen Länge, sowie vielleicht mit dem Gehalt an l. Kohlenhydrat in der Nahrung zu steigen. Diese Faktoren erklären aber nicht hinreichend die beobachteten Unterschiede. Als weiterer Faktor scheint die Absorption von CO₂ während des Fortschreitens der Nahrung im Darm hinzuzukommen. (Journ. Biol. Chem. 38. 535—38. Juli. [29/5.] 1919. Minneapolis, Univ. of Minnesota Med. School.) SPIEGEL.

Jean Firket, *Histophysiologische Untersuchung der Ausscheidung gewisser Salze durch die Niere*. Katzen, denen die Großhirnrinde abgetragen war, wurde eine Mischung gleicher Teile 2—4%ig. Lsgg. von Natriumferrocyanid und Eisenammoniumcitrat in die Vorderpfotenvenen injiziert und das Erscheinen der Salze in der Blase oder im Ureter verfolgt. Die histologischen Bilder der Nieren zeigen durch B. von Preußischblau die Einzelheiten über den Gang der Ausscheidung in den verschiedenen Nierenelementen und Zellen. (C. r. soc. de biologie 83. 1004—6. 3/7. [26/6.*] Brüssel, Physiol. Univ.-Lab.) ARON.

A. D. Emmett und G. O. Luros, *Das Fehlen von fettlöslichem Vitamin A in gewissen ganglosen Drüsen*. Die mit Bzn. oder Aceton gewonnenen Extrakte aus *Pankreas*, *Thymus* und *Nebennieren* enthalten kein Vitamin A. (Journ. Biol. Chem. 38. 441—47. Juli. [15/4.] 1919. Detroit, Lab. von PARKE, DAVIS and COMPANY.) SP.

Samuel Chester Henn, *Die Wirkung der Splenektomie auf das Wachstum*. Milzextirpation bei 14 Tagen alten Ratten, Kaninchen, Katzen u. einigen Hunden hatte keinen Einfluß auf das Wachstum. Bei Hunden fanden sich Beschleunigung der Blutgerinnung, Anzeichen kompensatorischer Tätigkeit in Leber, Lymphdrüsen und Knochenmark. (Amer. Journ. Physiol. 52. 562—80. 1/7. [11/4.] Univ. of Chicago, Hull.) MÜLLER.

A. Glaus, *Wärmeacceleration des Herzens und Muskelarbeit*. Bei Muskelarbeit zeigt sich eine Pulsbeschleunigung, welche zum Teil veranlaßt ist durch die um 1—2° gesteigerte Bluttemp., zum Teil durch gesteigerte Atmung, psychomotorische Irradiation usw. Das Fortbestehen einer erhöhten Pulsfrequenz, nachdem die

Atmung und Temp. wieder zur Norm zurückgekehrt sind, erklärt sich durch das Vorhandensein von Stoffwechselprod., die unter dem Einfluß der Muskelarbeit gebildet worden sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 293—308. 27/8. Basel, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. S. Danzer und D. R. Hooker, *Messung des Druckes in den Capillaren beim Menschen mit einem Mikrocapillartonometer*. Beschreibung eines handlichen Instrumentes, ähnlich dem von BASLER (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 143. 393). Kälte vermindert, Wärme erhöht den Capillardruck. Röte der Haut ist nicht bedingt durch Erweiterung ihrer Capillaren, sondern durch die der Venenplexus. Dasselbe gilt für Erblassen bei Kältewrkg.: Kollaps der Plexus. Der App. kann am Finger oder bei Tieren am Ohr benutzt werden. (Amer. Journ. Physiol. 52. 136—67. 1/5. [8/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

J. F. Mc Clendon, L. von Meysenbug, O. J. Engstrand und Frances King, *Wirkung der Nahrung auf die Alkalireserve des Blutes*. Die Alkalireserve zeigt sich bei Mensch und Hund recht widerstandsfähig gegen den Einfluß der Nahrung, während bei Kaninchen sich ein solcher geltend macht. Eine Gefährdung des Menschen durch eine Nahrung, die Säure bildet, ist danach nicht anzunehmen. (Journ. Biol. Chem. 38. 539—48. Juli. [29/5.] 1919. Minneapolis, Univ. of Minnesota Med. School.) SPIEGEL.

H. P. Smith, A. E. Belt und G. H. Whipple, *Schnelle Entfernung des Plasmaeweiß und seine Regenerationskurve*. Durch Verbluten u. gleichzeitiges Einlaufenlassen gewaschener Blutkörper der gleichen Tierart aus Oxalatblut (Hunde) in LOCKEScher Lsg. wurde das Plasmaeweiß von 5—6 auf etwa 1% herabgesetzt. In den ersten 15 Min. findet schnell Ersatz statt, langsamer dann in 24 Stdn., nach 2—4 Tagen ist die Norm wieder erreicht. Dabei bleibt die Blutmenge in dem Vers. ziemlich unverändert. (Amer. Journ. Physiol. 52. 54—71. 1/5. [25/2.] San Francisco, Univ. of California Medical School.) MÜLLER.

G. H. Whipple, H. P. Smith und A. E. Belt, *Shock als Folge von Gewebeschädigung bei schneller Entfernung des Plasmaeweiß*. Der stabilisierende Wert der Plasmaeweißkörper. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 52. 54; vorst. Ref.) Ersetzt man das Plasmaeweiß mehrfach durch Blutkörperchensuspension in LOCKEScher Lsg., so erzielt man so lange das gleiche Resultat beim gleichen Tier, bis es schließlich zugrunde geht. Nimmt man eine Suspension in Hundeserum, so fehlt jederlei Giftwrkg. Die Plasmaeweißkörper schützen also vor Gewebserfall. Dagegen bewirkt Schädigung der Leberzellen durch Chloroformnarkose oder Phosphor bei obiger Methode stets Shock. Der sogen. chirurgische Shock ist daher wohl eine Folge primärer Organzellerstörung, mit sekundärem Blutverlust kombiniert. (Amer. Journ. Physiol. 52. 72—100. San Francisco, Univ. of California Medical School.) MÜLLER.

A. E. Belt, H. P. Smith und G. H. Whipple, *Faktoren, die bei Durchströmung überlebender Organe und Gewebe beobachtet werden müssen. Ersatz des Bluteserums durch künstliche Lösungen und die daraus folgende Schädigung der Gewebszellen*. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 52. 72; vorst. Ref.) Die sog. physiologische Durchblutung oder Durchströmung post mortem ist nahezu unmöglich bei Benutzung von Kochsalzlg. oder LOCKEScher Lsg. oder ähnlichen. Die Gewebszellen werden durch sie stets tiefgreifend geschädigt. Die Arbeit enthält eine gute Literaturübersicht über Durchströmungsapparate. (Amer. Journ. Physiol. 52. 101 bis 120. San Francisco, Univ. of California Medical School.) MÜLLER.

M. Loeper und J. Tonnet, *Die paradoxe Zunahme des Serumalbumins bei manchen Krebskranken*. Die Zunahme des Albumins im Serum extrem kachektischer Krebskranker erscheint paradox und ist wahrscheinlich auf die Durchwanderung

von Albuminen aus umfangreichen und zerfallenden Tumoren zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie 83. 1032—33. 10/7.*)

ARON.

J. Sabrazès und L. Muratet, *Schweinerotlauf beim Menschen*. Das Blut aus der mit Schweinerotlauf infizierten Hautstelle enthielt erheblich mehr Leukocyten als das der n. Haut entnommene. Das Kreislaufsblut zeigte Hyperleukocytose (13000 im cmm), Vermehrung der Eosinophilen (3,64%) und Mastleukocyten (1,16%). (C. r. soc. de biologie 83. 1101—2. 17/7. [6/7.*].)

ARON.

Max Rosenberg, *Beiträge zur Pathochemie des Reststickstoffs bei Nierenkranken*. 2. *Rest-N und N-Stoffwechsel, Blutretention und Gesamtretention*. (I. Mittlg. vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 86. 15; 20. III. 264). Zur Aufklärung des N-Stoffwechsels azotämischer Nierenkranker ist nicht nur die N-Bilanz zu berücksichtigen, sondern 1. der toxische Eiweißzerfall, 2. die erneute Verwertung von Eiweißschlacken zum intermediären Neuaufbau N-haltiger Körper, 3. die Verschiebung der Retentionsstoffe vom Blut in die Gewebe und umgekehrt. Bei der rein mechanischen, bezw. reflektorischen Anurie scheinen die ersten beiden Momente keine wesentliche Rolle zu spielen, bei der Sublimatanurie und nach doppelseitiger Nierenexstirpation ist der toxische Eiweißzerfall anscheinend erheblich, bei der hypazoturischen Nephritis sind häufig alle 3 Momente zu berücksichtigen. Infolge der Möglichkeit einer verschiedenen Verteilung der N-Retentionsstoffe zwischen Blut und Gewebe lassen sich aus der Blutretention keine sicheren Schlüsse auf die Gesamtretention ziehen. Sie bildet jedoch einen brauchbaren Indicator, da sie einen innerhalb enger Grenzen schwankenden Bruchteil der Gesamtretention darstellt. Letztere wurde indirekt aus der N-Bilanz berechnet. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 86—113. 16/7. Charlottenburg Westend, Städt. Krankenh.) Gu.

Max Rosenberg, *Vergleichende Untersuchungen über Schlackenretention im Muskel und Blut Nierenkranker*. 3. *Beitrag zur Pathochemie des Reststickstoffs Nierenkranker*. (II. Mittlg. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 86; vorst. Ref.) Vergleichende Bestst. der N-Retention im Blut u. im Muskelgewebe Nierenkranker kurz nach dem Tode, führten zu folgendem Ergebnis. Der Rest-N des Muskels steigt bei Azotämikern erst an, wenn der des Blutes eine gewisse Schwelle — ca. 1,7 g pro mille — überschritten hat. Nur in einem Fall von Glomerulonephritis mit Urämie fand sich bei relativ geringer Azotämie eine hochgradige Schlacken-anreicherung im Muskel. Die prozentuale Zunahme des Muskelrest-N bleibt auch bei hohen Azotämien eine verhältnismäßig geringe. Bei 2 Kaninchen, die durch Sublimatvergiftung, bezw. doppelseitige Ureterenunterbindung anurisch gemacht waren, war die relative Erhöhung des Rest-N der Muskulatur etwa gleich hoch wie die des Blutes. Die absolute Zunahme des Rest-N in der Muskulatur läßt sich mit der des Blutes vergleichen, wenn man den Muskelwert ‰ mit 6 multipliziert, da das Blut 7—8‰, die Muskulatur 45‰ des Körpergewichts darstellt. Es ergibt sich dann, daß die absol. Zunahme des Muskelrest-N die des Blutrest-N nur bei hohen Azotämien übertrifft. Ein vollkommener Parallelismus zwischen der Erhöhung des Blut- und Muskelrest-N in dem Sinne, daß bei gleichen Werten für Blut sich auch gleiche Werte für Muskel fänden, besteht nicht, jedöch zeigt sich eine ungefähre Übereinstimmung. Die einzelnen Komponenten des Rest-N verhalten sich verschieden. Der Muskelharnstoff steigt schon bei Azotämien geringen Grades — ca. 1,5 g pro mille — an. Seine Beteiligung am gesamten Muskelrest-N ist auf Kosten der übrigen Rest-N-Bestandteile (Aminosäuren?) vergrößert. Eine Vermehrung des Muskelkreatinins ließ sich nur bei Hyperkreatininämie höheren Grades nachweisen. Die relative Kreatininvermehrung war im Muskel immer kleiner als im Blut und übertraf dieselbe nur bei starker Hyperkreatininämie in absol. Hinsicht. Das Muskelindikan war, mit Ausnahme zweier Fälle, stets erhöht. Die Erhöhung war absolut stets höher als beim Blutindikan. Bei doppelseitiger

Ureterenunterbindung am Kaninchen entwickelte sich eine Anurie, wie sie nach Sublimatvergiftung und nach doppelseitiger Nierenexstirpation auftritt, d. h. eine Anurie mit toxischem Eiweißzerfall. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 153 bis 172. 27/8. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenh.) GUGGENHEIM.

W. R. Hess, *Beitrag zur Theorie der Viscosität heterogener Systeme.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 180. 61; C. 1920. IV. 159.) *Blutkörperchensuspensionen* weisen eine sonst kaum erreichbare Gleichmäßigkeit in bezug auf Form und Größe der dispergierten Teilchen auf. Unterss. an Blutkörperchensuspensionen, die in verschiedenem Mischungsverhältnis im abgeheberten Serum suspendiert wurden, gaben Gelegenheit, die früher abgeleitete Formel für die Viscosität zweiphasischer

Systeme zu prüfen: $\eta_s = \frac{\eta}{1 - \alpha}$ worin η_s die Viscosität der Suspension, η die

Viscosität des Dispersionsmittels (in diesem Falle Serum), α das Gesamtvolumen der in der Volumeinheit enthaltenen festen Körperchen, also $1 - \alpha$ das Volumen des Dispersionsmittels bezeichnet. Die gemessenen Werte sind ausnahmslos höher als die berechneten, die suspendierte feste M. hat sich also mit einem größeren Volumen Rückwirkung auf die Viscosität verschafft als dem wirklichen Volumen entspricht. Es muß deshalb ein „funktionelles Volumen“ der Blutkörperchen angenommen werden, welches vom wirklichen abweicht und durch die funktionelle Erweiterung des Einflusses der festen M. über den von dieser merklich eingenommenen kaum hinaus bedingt wird. Der dadurch in der Formel notwendig werdende Zusatzfaktor erweist sich vom Gesamtvolumen der Blutkörperchen abhängig. (Kolloid-Ztschr. 27. 1—11. Juli, Zürich, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

David Murray Cowie und Henrietta A. Calhoun, *Die Anwesenheit von Calcium in den roten Blutkörperchen von Rind und Mensch.* Mit dem nur wenig veränderten Verf. von LYMAN (Journ. Biol. Chem. 29. 169; C. 1917. II. 772) wird die umstrittene Frage dahin entschieden, daß die Blutkörperchen Ca enthalten, aber in etwas geringerer Konz., als das Serum. (Journ. Biol. Chem. 37. 505—9. April 1919. [4/9. 1918.] Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Pediatrics.) SPIEGEL.

G. Apitz und M. Kochmann, *Über die Bindungsgröße des Chloroforms und Äthylalkohols an die roten Blutkörperchen während der Hämolyse.* Die Hämolyse der Rinderblutkörperchen wird durch eine 0,2—0,25%ig. Chloroform-, 4%ig. Ä. u. 10—15%ig. A.-Lsg. bei Tempp. von 18—20° hervorgerufen. Sowohl in dieser hämolytischen Konz. von Chlf. u. A., wie auch in schwächerer Lsg., werden meßbare Mengen des Hämolyticums an die Erythrocyten gebunden. Bei der Hämolyse sind es etwa 0,5 mg Chlf. und 8,5 mg A. auf eine Milliarde roter Blutkörperchen des Rindes. Die Mol.-Konz. von A. und Chlf., die Hämolyse hervorrufen, stehen im Verhältnis von 1:115—118, die fixierten Mengen in einem ungefähren Verhältnis 1:44. Beziehungen zwischen der Mol.-Größe der fixierten Menge und der hämolytischen Wrkg. sind nicht erkennbar. Die Hämolyse läßt sich infolgedessen nicht als einfacher Lösungsvorgang in den Blutkörperchenlipoiden erklären. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 87. 226—32. 27/8. Halle-Wittenberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Jeanselme, E. Schulmann und M. Pomaret, *Filariachylurie. Der Rhythmus der Ausscheidung des Urins und seine chemische Zusammensetzung.* Im Harn von 2 Fällen wurden nachgewiesen: Fibrin, Serumglobulin und ein Glucoprotein, letzteres aber nicht regelmäßig. Phosphorhaltige Eiweißkörper konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das Fett, ein Neutralfett, hat einen F. von 30 bis 32°. Es werden Kurven der Fettausscheidung gegeben. Nach fettreichen Mahlzeiten änderte sich das Aussehen des ausgeschiedenen Fettes in einem Fall. Die Identität des eingenommenen mit dem ausgeschiedenen konnte aber nicht festgestellt werden. (Presse méd. 28. 293—95.) KÜLZ**

H. Zuntz, *Über Veränderungen der Eitersekretion bei peroraler Kochsalzzufuhr.* Bei eitrigen Prozessen wurde nach Zufuhr von NaCl eine Vermehrung der Menge des abgesonderten Eiters, u. zwar wesentlich des Eiterserums gefunden. (Biochem. Ztschr. 107. 106—116. 24/7. [6/4.] Hamburg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

6. Agrikulturchemie.

Albrecht Hase, *Über technische Biologie.* Ihre Aufgaben und Ziele, ihre prinzipielle und wirtschaftliche Bedeutung. Vf. erörtert die Aufgaben u. Ziele der theoretischen und angewandten Biologie und speziell Beispiele aus dem Gebiete der angewandten Zoologie; wirtschaftlich ausschlaggebend sind die land-, forst- u. wasserwirtschaftliche und die medizinisch-hygienische Zoologie. Es handelt sich um Erforschung bereits bekannter, um Aufsuchen und Dienstbarmachung neuer Tierformen und um Bekämpfung von Tieren, die unseren Besitz schädigen oder vernichten oder unsere Gesundheit, bezw. die der Haustiere untergraben. Auf die LINDNERSchen Verss. (Chem.-techn. Wehschr. 1919. 69; C. 1920. II, 45; Ztschr. f. techn. Biologie 7. 213; C. 1920. II. 503) wird besonders hingewiesen. (Ztschr. f. techn. Biologie 8. 23—47. März. Jena, Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physiol. Chem. u. Elektrochem.) RAMMSTEDT.

P. Nottin, *Über das Absorptionsvermögen der Erde für Mangan.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1167; C. 1913. I. 648.) Dünger und Torf tauschen ihr Ca viel leichter gegen dargebotenes Mn aus als Ackererde. Es wurde nun gefunden, daß nur *Aragonit* und *Ktypeit* von Mn-Lsgg. angegriffen werden, während *Calcit* nicht in Rk. tritt. Vermengen von Calcit oder Aragonit mit Erde ändert an den Resultaten nichts. Die Ackererde enthält daher hauptsächlich Calcit, und das geringe Bindungsvermögen derselben für Mn dürfte nur darauf beruhen, daß die Mn-Lsgg. Silicate oder Kalksalze der Huminsäuren angreifen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 44—47. [5/7.*].) RICHTER.

A. Dahle, *Die energische Bekämpfung der Runkelfliege.* Als Gegenmittel haben sich bewährt mechanische Bearbeitung des Bodens (Behauen) zur Vernichtung der Larven, Maden u. Eier u. darauf li. N oder Kainit nach Regen oder im Tau, oder Bespritzen der Pflänzchen mit 3—4%ig. BaCl₂-Lsg. Neuerdings hat Vf. auch das Tränken der Samen mit 5%ig. BaCl₂-Lsg. oder Vermischen mit 5% Superphosphat und etwas CaO-Staub vor dem Ausdrillen versucht. (Dtsch. Zuckerind. 45. 335 bis 336. 18/6. Lübz i. M.) RÜHLE.

Wagner, *Die Bekämpfung der Blattläuse und des Kupferbrandes bei Hopfen.* Gegen *Blattläuse* empfiehlt Vf. gründliches, allenfalls wiederholtes Bespritzen der Unterseite der Blätter mit 0,5—1%ig. BaCl₂-Lsg. oder mit einer Brühe von 1,5 kg Schmierseife und 0,5—1 kg Tabakextrakt auf 100 l weiches W. Tabakextrakt kann durch Auskochen von 3—4 kg Tabakstaub mit 10—15 l W. und Verdünnen auf 100 l hergestellt werden. Zur BaCl₂-Lsg., bezw. zur Tabaklauge empfiehlt sich ein Zusatz von etwas *Fettpasta*, einem seifenhaltigen Präparat, das von der Landesanstalt für Pflanzenbau in München bezogen werden kann; hierdurch klebt die Fl. besser an den Blättern. Gegen die *Kupferspinne* wird Tabaklauge oder Schwefelkalkbrühe (Californische Brühe) in 25-facher Verdünnung empfohlen. Ist der Hopfen in Dolden, so darf nicht mehr mit Schwefelkalkbrühe gespritzt werden. Das Bespritzen soll am frühen Morgen und abends erfolgen. Die mit BaCl₂ bespritzten Blätter sind auf längere Zeit hinaus vergiftet, sie dürfen nicht verfüttert werden. (Wochenblatt d. landwirtsch. Vereins in Bayern 1920. Nr. 27; Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 60. 637. 9/7.) RAMMSTEDT.