

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG  
DES VEREINS DEUTSCHER CHEMIKER  
HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

94. JAHRGANG (6. FOLGE. 5. JAHRGANG).

1923.  
BAND I.

REDIGIERT VON  
PROF. DR. A. HESSE UND PROF. DR. L. SPIEGEL.  
STELLVERTR. REDAKTEURE: DR. M. PFLÜCKE UND DR. E. BEHRLE.

ERSTES HALBJAHR: WISSENSCHAFTLICHER TEIL.

MIT ABBILDUNGEN IM TEXT

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.  
LEIPZIG — BERLIN  
1923.

PRINTED IN GERMANY



11. 3.

## Seitenzahlen der Hefte.

Nr.	Seite	Nr.	Seite
1—	1	14—	1057
„	2—145	„	15—1101
„	3—181	„	16—1145
„	4—221	„	17—1205
„	5—269	„	18—1249
„	6—385	„	19—1301
„	7—485	„	20—1345
„	8—561	„	21—1381
„	9—625	„	22—1409
„	10—713	„	23—1469
„	11—805	„	24—1525
„	12—873	„	25—1545
„	13—993	„	26—1605



P. 52/23/I

Das bisher jedem Bande beigegebene

### **Systematische Register**

ist auf Beschluß des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft weggefallen

## Ständige Mitarbeiter.

- Prof. Dr. ARON in Breslau (*Ar.*)  
 Dr. M. BACHSTEZ in Charlottenburg (*Ba.*)  
 Dipl.-Ing. KARL BECKER in Berlin-Dahlem (*Bk.*)  
 Dr. E. BENARY in Berlin W (*Ben.*)  
 Dr. G. BERJU in Zehlendorf-Mitte (*Berj.*)  
 Dr. BISTER in Neubabelsberg (*Bi.*)  
 Dr. I. BLOCH in Aken a. Elbe (*Bl.*)  
 Prof. Dr. H. BÖTTGER in Berlin-Grunewald (*Bö.*)  
 Dr. P. BORINSKI in Berlin (*Bo.*)  
 Dr. BREHMER in Frankfurt a. M., Griesheim (*Bre.*)  
 Dr. G. BUGGE in Konstanz (Bodensee) (*Bg.*)  
 Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. (*Bu.*)  
 Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg (*Byk.*)  
 Dr. E. DEHN in Berlin-Karlshorst (*De.*)  
 Apoth. F. DIETZE in Bad Harzburg (*Dt.*)  
 Prof. Dr. H. DITZ in Prag (*Di.*)  
 Dr. EWALD FONROBERT in Wiesbaden (*Fon.*)  
 Dr. L. FRANK in Berlin-Wilmersdorf (*Fr.*)  
 Dipl.-Ing. ARTUR GÖLDNER in Dresden-Reick (*Göl.*)  
 Dr. C. GRIMME in Hamburg (*Gri.*)  
 Dr. J. GROSSFELD in Recklinghausen (*Gd.*)  
 Dr. GÜNTHER in Charlottenburg (*Gth.*)  
 Dr. M. GUGGENHEIM in Basel (*Gu.*)  
 Dr. HABERLAND in Riesenburg/Westpr. (*Hb.*)  
 Dr. ELISE JUNG in Stuttgart-Cannstatt (*Ju.*)  
 Dr. H. KANTOROWICZ in Berlin-Wilmersdorf (*Kx.*)  
 Dipl.-Ing. Fr. KNOOPS in Freiberg i. S. (*Kno.*)  
 Oberreg.-Rat Prof. Dr. KÜHLING in Charlottenburg (*Kü.*)  
 Dr. S. KYROPOULOS in Göttingen (*Kyp.*)  
 cand. phil. G. LANGER in Berlin-Steglitz (*Lger.*)  
 R. LAUFFMANN in Freiberg i. Sa. (*Lau.*)  
 R. LEWIN in Berlin (*Lew.*)  
 R. E. LIESEGANG in Frankfurt a. M. (*Lies.*)  
 Dr. LINDENBAUM in Berlin N (*Lb.*)  
 Dr. K. LINDNER in Oranienburg b. Berlin (*Lin.*)  
 Dr. C. LORIA in Berlin (*Lo.*)  
 Oberreg.-Rat Dr. MAI in Berlin (*M.*)  
 Dr. MANZ in Charlottenburg (*Ma.*)  
 Dr. H. MARK in Berlin-Dahlem (*Mk.*)  
 Prof. Dr. R. J. MEYER in Berlin (*Mey.*)  
 Dr. A. MOYE in Berlin NW. (*My.*)  
 Prof. Dr. F. MÜLLER in Charlottenburg (*Mü.*)  
 Dipl.-Ing. E. NEIDHARDT in Wiesdorf, Niederrhein (*Nei.*)  
 Dipl.-Chemiker OEHRN in Charlottenburg-Berlin (*Oe.*)  
 Dr. H. OHLE in Berlin-Dahlem (*Ohl.*)  
 Prof. Dr. FRANZ PETERS in Gr.-Lichterfelde Ost (*Pe.*)  
 Dr. MARIANNE PIECK, Hannover (*Pk.*)  
 Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald (*Po.*)  
 Dr. RAMMSTEDT in Chemnitz, Sachsen (*Ram.*)  
 Dr. Ing. P. RASSFELD in Rodleben b. Roßlau (*Rd.*)  
 Dr. WERNER REGLIN in Schöneberg (*Rg.*)  
 FR. RICHTER in Berlin (*Ri.*)  
 Prof. Dr. med. PAUL RÖTHIG in Charlottenburg (*Rö.*)  
 Dr. THEOD. ROSENTHAL in Merseburg (*Ro.*)  
 Dr. J. RÜHLEIN in Bentheim (Hannov.) (*Rhle.*)  
 Dr. F. SCHARF in Leipzig (*Sch.*)  
 Dr. med. et phil. CHARLOTTE SCHMIDT in Charlottenburg (*Schm.*)  
 Dr. FRANZ CARL SCHMELKES in Hannover (*Sm.*)  
 Dr. W. SCHROTH in Dresden-A. (*Schr.*)  
 Dr. J. SIELISCH in Erkner (*Sil.*)  
 Dr. F. SIMON in Berlin-Wilmersdorf (*Sim.*)  
 Prof. Dr. A. SONN in Königsberg i. Pr. (*So.*)  
 Prof. Dr. K. SPANGENBERG in Jena (*Spa.*)  
 Dr. A. SPLITGERBER in Wolfen, Kr. Bitterfeld (*Spl.*)  
 Geh. Reg.-Rat Dr. K. SÜVERN in Berlin-Lichterfelde (*Sü.*)  
 Dr. ANNA SZEGÖ in Berlin-Dahlem (*Sz.*)  
 Dipl.-Ing. WECKE in Abbach-Donau (*We.*)  
 Dr. KARL WILKE in Berlin S (*Wil.*)  
 Dipl.-Ing. K. WOHL in Charlottenburg (*Wo.*)  
 Dr. Ing. KUNO WOLF in Charlottenburg (*K. Wl.*)  
 Dr. med. et phil. PAUL WOLFF in Berlin NW (*Wf.*)  
 Dr. C. ZAHN in Kiel (*Za.*)  
 Dr. R. ZAPPNER in Berlin-Dahlem (*Zap.*)

(An Stelle der Referentennamen werden am Schluß der Referate auch die in Klammern stehenden Abkürzungen gebraucht.)

## Abkürzungen im Texte.

Abd. Rk. Abderhaldensche Reaktion.	EK. Elektromotorische Kraft.	physiol. physiologisch.
A. Alkohol ( <i>nur für Äthylalkohol</i> ).	Entw. Entwicklung.	Prior. Unionspriorität.
a. unsymmetrisch.	E. P. [Prior.] Englisches Patent [Priorität].	% Prozent.
absol. absolut.	EZ. Esterzahl.	% <sub>00</sub> Promille.
Ä. oder Ae Äther ( <i>nur für Äthyläther</i> ).	F. Schmelzpunkt.	%ig. prozentig.
äth. ätherisch.	Fl. Flüssigkeit.	%ig. promillig.
akt. aktiv.	f. flüssig.	Prod. Produkt.
alkal. alkalisch.	F. P. [Prior.] Französisches Patent [Priorität].	rac. racemisch.
alkoh. alkoholisch.	gek. gekennzeichnet.	Rk. Reaktion.
<b>A. P.</b> Amerikanisches Patent.	gel. gelöst.	Red. Reduktion.
App. Apparat.	gesätt. gesättigt.	s. symmetrisch.
At.-Gew. Atomgewicht.	Ggw. Gegenwart.	schm. schmelzend, schmilzt.
ausg. ausgegeben.	h. heiß.	<b>Schwed. P.</b> [Prior.] Schwedisches Patent [Priorität].
<b>Aust. P.</b> [Prior.] Australisches Patent [Priorität].	Herst. Herstellung.	<b>Schwz. P.</b> Schweizerisches Patent.
AZ. Acetylzahl.	<b>Holl. P.</b> [Prior.] Holländisches Patent [Priorität].	sd. siedend, siedet.
B. Bildung.	It. P. [Prior.] Italienisches Patent [Priorität].	sl. sehr leicht löslich.
Best. Bestimmung.	k. kalt.	spektr. spektroskopisch.
biol. biologisch.	K. elektr. Dissoz.-Konst.	std. stündig.
<b>Blg. P.</b> [Prior.] Belgisches Patent [Priorität].	Konst. Konstitution.	Stde. Stunde.
bzgl. bezüglich.	Konz. Konzentration.	Stdn. Stunden.
Bzl. Benzol.	Kp. Siedepunkt.	swl. sehr wenig (sehr schwer) löslich.
Bzn. Benzin.	konz. konzentriert.	SZ. Säurezahl.
bezw. beziehungsweise.	korr. korrigiert.	Temp. Temperatur.
ca. zirka.	Kp. <sup>760</sup> Siedepunkt bei 760 mm Druck.	übertr. an: übertragen an (assignor to*).
<b>Can. P.</b> [Prior.] Canadisches Patent [Priorität].	KW-stoff Kohlenwasserstoff.	u. Mk. unter d. Mikroskop un. unlöslich.
Chlf. Chloroform.	l. löslich.	Unters. Untersuchung.
dad. gek. dadurch gekennzeichnet.	ll. leicht löslich.	V. Vorkommen.
<b>Dän. P.</b> [Prior.] Dänisches Patent [Priorität].	Lg. Ligroin.	v. benachbart.
D. Dichte (Spez. Gewicht).	Lsg. Lösung.	verb. Verbindung.
D. <sup>16</sup> Spez. Gew. bei 16°.	Lösungsm. Lösungsmittel.	verd. verdünnt.
D. <sup>20</sup> Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.	M. Masse.	Verf. Verfahren.
D. D. Dichten.	mkr. mikroskopisch.	Verh. Verhalten.
DD. Dampfdichte.	Mol.-Gew. Molekulargewicht.	Vers. Versuch.
DE. Dielektrizitätskonstante.	Mol.-Refr. Molekularefraktion.	Vf. Verfasser.
Darst. Darstellung.	Mon. Monographie.	VZ. Verseifungszahl.
Deriv. Derivat.	n. normal; dagegen bedeutet:	Vol. Volumen.
Dest. Destillation.	N- an Stickstoff gebunden.	Vorr. Vorrichtung.
dest. destilliert, destillieren.	Nd. Niederschlag.	Wa. Rk. Wassermannsche Reaktion.
<b>D. E. P.</b> Deutsches Reichspatent.	<b>N. P.</b> [Prior.] Norwegisches Patent [Priorität].	W. Wasser.
D. Prior. Deutsche Priorität.	<b>Oe. P.</b> [Prior.] Oesterreichisches Patent [Priorität].	w. warm.
E. Erstarrungspunkt.	opt.-akt. optisch-aktiv.	wl. wenig (schwer) löslich.
Eg. Eisessig.	PAe. Petroleumäther.	Wrkg. Wirkung.
Einw. Einwirkung.		wss. wässrig.
		Zers. Zersetzung.
		zers. zersetzend, zersetzt.
		zul. ziemlich löslich.
		Zus. Zusammensetzung.
		zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, Vf. (die) Verfasser.

Bei den Worten chemisch<sup>1)</sup> physikalisch, spezifisch, anorganisch, organisch etc. wird die Endsilbe „isch“ stets fortgelassen.

In den Schlüsselziffern werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]); Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem \* (z. B. [13/8.\*]) bezeichnet.

<sup>1)</sup> Ist die in amerikanischen Patenten übliche Bezeichnung, an welche Firma etc. das Patent übertragen ist.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Karl Sudhoff**, *Eine alchemistische Schrift des 13. Jahrhunderts, betitelt „Speculum alkimiae minus“ eines bisher unbekanntes Mönches Simeon von Köln.* Die Schrift findet sich in einer alchemistischen Handschrift des frühen 14. Jahrhunderts in der Universitätsbibliothek zu Bologna, wahrscheinlich identisch mit einer von MONTFAUCON erwähnten Pariser Handschrift. Über den Mönch SIMEON ließ sich sonst nichts ermitteln. Der Inhalt der Schrift wird im lateinischen Text wiedergegeben. (Arch. f. Gesch. d. Naturw. u. Technik 9. 53–67. Aug. 1922.) SPIEGEL.

**Alois Kremel** †, *Nachruf.* (Pharm. Monatsb. 3. 117. Sept. 1922.) LANGER.

**James Franck** und **Robert Pohl**, *Heinrich Rubens* †. *Nachruf.* Die Arbeiten des Verstorbenen namentlich auf dem Gebiete der ultraroten Strahlen werden geschildert. (Physikal. Ztschr. 23. 377–82. 1/10. [August] 1922. Göttingen.) BYK.

**Edouard Herzen**, *Ernest Solvay 1838–1922.* *Nachruf* auf den bekannten Sodaindustriellen, geb. 16/4. 1838 in Rebecq in Brabant, gest. 26/5. 1922. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 174–75. Juni 1922.) SIELISCH.

**K. W. F. Kohlrusch**, *Franz Streintz* †. *Nachruf.* Das Hauptarbeitsgebiet des Gelehrten war die elektrische Leitfähigkeit der Metallverbindungen. 1855–1922. (Physikal. Ztschr. 23. 353–54. 15/9. [Juli] 1922. Graz, Techn. Hochsch.) BYK.

**Bilfried Quarder**, *Optischer Demonstrationsversuch zum Bragg'schen Verfahren der Krystallanalyse.* Die einfachen und durchsichtigen Überlegungen, durch die W. H. u. W. L. BRAGG aus der Intensitätsverteilung in den Spektren der verschiedenen Ordnungen, die man durch Reflexion von homogenen Röntgenstrahlen an einer Krystallfläche erhält, Schlüsse über die Krystallstruktur ziehen konnten, bedingten den Wunsch, die Grundlagen dieser Gedankengänge im Vers. vorführen zu können. Infolge der Schwierigkeiten, die Röntgenstrahlen selbst zu demonstrieren, hat Vf. versucht, mit besonders gebauten Beugungsgittern analoge Intensitätsverteilungen mit sichtbarem Licht zu erhalten. Den mit Atomen verschiedener Elektronenzahl belegten und daher verschieden stark reflektierenden Krystallflächen entsprechen Gitter von verschiedener Strichbreite. Die Gitter wurden auf photographischem Wege erzeugt. Vf. beschränkt sich auf den Spezialfall äquidistanter Striche. Im speziellen wird eine Analogie zu den Spektren hergestellt, die man durch Reflexion an der Ebene 111 von NaCl und 100 von ZnS erhält. Infolge der verhältnismäßig großen Gitterkonstanten eignen sich die auf photographischem Wege hergestellten n. Gitter noch zu einer weiteren Analogiedemonstration, die die von DEBYE und SCHERRER (Physikal. Ztschr. 18. 201; C. 1917. II. 270) gemachte Beobachtung betrifft, daß bei Reflexion von Röntgenstrahlen an unregelmäßig verteilten Krystallteilchen bei immer feinerer Pulverisierung die anfänglich scharfen Spektrallinien unscharf werden und sich schließlich sehr verbreitern. Da bei zunehmender Verkleinerung der Kryställchen immer weniger Ebenen hintereinander liegen, so entspricht diesen Verhältnissen in der Analogie der Fall, daß bei gleichbleibender Gitterkonstante das Gitter immer schmaler wird. Läßt man im Spektralapparat auf ein Gitter mit einer Gitterkonstante von ungefähr 100  $\mu\mu$  Hg-Licht fallen, so sieht man, solange die Gesamtbreite des Gitters groß gegenüber den Gitterkonstanten ist, scharfe Spektrallinien. Wenn immer größere Teile des Gitters abgeblendet werden, so tritt bei einer Gitterbreite von ungefähr 1,0 bis

1,2 mm eine deutliche Verbreiterung der Hg-Linien ein, die bei weiterem Abblenden schließlich in ein verwaschenes kontinuierliches Lichtband übergehen. (Physikal. Ztschr. 23. 350—52. 1/8. [4/7.] 1922. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**James Walker**, *Die Rolle des Physikers in der Entwicklung der chemischen Theorie*. Die befruchtende Tätigkeit des Physikers für die physikalische Chemie wird erörtert. Alle Theorien, angefangen von GAY-LUSSACS Gasgesetzen bis zu den neuesten Errungenschaften der Physik, wie die Atommodelle von BOHR und LANGMUIR, die Relativitätstheorie und Quantentheorie, werden in diesem Sinne gestreift. (Journ. Chem. Soc. London 121. 735—45. Mai. [30.3.\*] 1922.) SZEGÖ.

**F. Pablo Valeras**, *Das Neuburgersche Kernmodell und die Erfahrung*. (Vgl. NEUBURGER, Ztschr. f. Physik. Ch. 99. 454; C. 1922. I. 672.) Vf. lehnt das MEITNERSCHE Kernmodell (Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847) ab, weil es nicht alle Atomkerne zu erklären vermöge. Das NEUBURGERSCHE Modell zieht er zwar vor; aber seine Gültigkeit ist von der Existenz des Isoheliums abhängig, die neuerdings unwahrscheinlich geworden ist. Vf. stellt darum ein neues Kernmodell oder eigentlich eine Bruttoformel im organisch-chemischen Sinne, keine Strukturformel auf, die, wie er angibt, von der Existenz des Isoheliums unabhängig ist und im übrigen die Vorzüge des NEUBURGERSCHEM Schemas besitzt. (Physikal. Ztschr. 23. 304—5. 1/8. [14/4.] 1922. Madrid.) BYK.

**Lise Meitner**, *Notiz zu vorstehender Arbeit*. (Vgl. VALERAS, Physikal. Ztschr. 23. 304; vorst. Ref., sowie L. MEITNER, Ztschr. f. Physik 4. 146; C. 1922. III. 218.) Vf. hat niemals beabsichtigt, ein allgemein gültiges Kernmodell aufzustellen, sondern nur ein solches, das die Tatsachen des radioaktiven Zerfalls begrifflich macht. Die Kernformel von VALERAS berücksichtigt die radioaktiven Erscheinungen gar nicht und drückt nur aus, daß die Kerne sich aus He-Kernen, H-Kernen und Elektronen aufbauen, woran heute wohl auch ohnedies nicht gezweifelt wird. (Physikal. Ztschr. 23. 305. 1/8. [Juni] 1922. Berlin-Dahlem.) BYK.

**Maximilian Camillo Neuburger**, *Erwiderung auf die Arbeit von P. Valeras „Das Neuburgersche Kernmodell und die Erfahrung“*. (Vgl. VALERAS, Physikal. Ztschr. 23. 304; vorst. Ref.) Ob das Isohelium wirklich existiert oder nicht, ist für das Kernmodell von NEUBURGER belanglos. Vielleicht ist es nur im Kraftfeld der Kerne existenzfähig. Das von VALERAS angegebene Kernmodell ist nicht neu und nicht auf alle Atomkerne anwendbar, z. B. kann es Be<sub>9</sub> nicht darstellen. (Physikal. Ztschr. 23. 305—7. 1/8. [8/7.] 1922. Wien.) BYK.

**Maximilian Camillo Neuburger**, *Bemerkung zu der Notiz von L. Meitner zu der Mitteilung von P. Valeras*. (Vgl. MEITNER, Physikal. Ztschr. 23. 305; vorst. Ref.) Vf. wendet sich gegen die Kritik von MEITNER an seinem Kernmodell, wonach die Nichtexistenz des Isoheliums es zu Fall bringe. Aus seiner Theorie folgt nur die Existenz dieser Gruppe innerhalb der Kerne, nicht aber in freiem Zustand. (Physikal. Ztschr. 23. 389. 1/10. [18/8.] 1922. Wien.) BYK.

**Maurice L. Huggins**, *Elektronenstudien an Krystallen*. I. Vf. ermittelt nach der Theorie von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 782; C. 1916. II. 535) die Atom- u. Molekularstruktur von Krystallen, deren Atomanordnung mittels Röntgenstrahlen untersucht wurde. In den besprochenen Krystallen suchen die Valenzelektronen vollständige Schalen um jeden Atomkern zu bilden, wobei jede Schale aus 4 oder 6 Elektronenpaaren besteht. Außer bei Elementen der ersten Reihe des periodischen Systems streben die Paare nach der Lage gegenüber den Flächen der Kernpolyeder. Die Atome werden entweder zusammengehalten durch einfache Bindungen, von denen jede durch ein Valenzelektronenpaar verkörpert wird, das den Schalen zweier Atome angehört und in bezw. nahe der Verbindungslinie ihrer Zentren liegt, oder durch doppelte Bindungen — wie zwischen den C- u. O-, bezw.

N- und O-Atomen in Carbonaten und Nitraten —, bei denen 2 Elektronenpaare 2 Atomen gemeinsam sind. Nicht als Bindungen wirkende Elektronenpaare finden sich bei As, Sb, Bi und  $\text{SiO}_2$  (Quarz). Besprochen — unter genauer Angabe der Elektronenanordnung der betreffenden Elemente — werden die Krystalle von Diamant, Si, Ge, grauem Sn, der kubischen und hexagonalen Formen von Zinksulfat,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , AgJ (kubische u. hexagonale Formen), ZnO, CdS, SiC, Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Markasit ( $\text{FeS}_2$ ), Hauerit ( $\text{MnS}_2$ ), Eisennickelsulfid ( $\text{FeNiS}_2$ ), Arsenoferrit ( $\text{FeAs}_2$ ), Loellingit ( $\text{FeAs}_2$ ), Smaltit ( $\text{CoAs}_2$ ), Safflorit ( $\text{CoAs}_2$ ), Cloanthit ( $\text{NiAs}_2$ ), Rammelsbergit ( $\text{NiAs}_2$ ), Kobaltit ( $\text{CoAsS}$ ), Wilyamit ( $\text{CoSbS}$ ), Gersdorffit ( $\text{NiAsS}$ ), Wolfachit ( $\text{NiAsS}$ ), Ullmannit ( $\text{NiSbS}$ ), Kallilit ( $\text{NiBiS}$ ), Arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ), Glaukodotit ( $x\text{CoAsS}, y\text{FeAsS}$ ), As, Sb, Bi, Quarz, Calcit, Aragonit,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ , Manganocalcit,  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{KNO}_3$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1841—50. Sept. 1922. [28/4. 1921.] Berkeley [Cal.] BEHRLE.

I. Keith Roberts, *Die Beziehung zwischen der Wärmeentwicklung und der Energiezufuhr während des Durchgangs einer elektrischen Entladung durch Wasserstoff*. Veranlassung zu der vorliegenden Unters. war die von RUTHERFORD erwogene Möglichkeit, daß unter Umständen eine wesentlich engere Verb. zwischen einem Elektron und einem H-Kern entstehen könnte, als die im H-Atom. Nach den Verss. ASTONS erfolgen enge Bindungen zwischen Elektron und Kern wegen der gegenseitigen Feldbeeinflussung unter Massenabnahme, bei der im vorliegenden Falle möglicherweise eine merkliche Energieabgabe zu erwarten wäre. Atomverwandlungen dieser Art wurden auch von EDDINGTON als mögliche Erklärung der starken Energieausstrahlung der Riesensterne vorgeschlagen. — Vf. hat mit aller gebotenen Sorgfalt, die Wärmeentw. eines Gasentladungsrohres in einem Ölcalorimeter sowie die zugeführte elektrische Energie gemessen und innerhalb der Fehlergrenzen gleich gefunden. Die Verss. stellen eine Prüfung des Energieprinzips unter diesen Versuchsbedingungen dar, ohne eine Entscheidung für oder wider die Hypothesen von RUTHERFORD und EDDINGTON zu bringen, da die Vereinigung von Elektron und H-Kern auch unter Aussendung einer sehr harten  $\gamma$ -Strahlung erfolgen könnte, deren Nachweis sich dem gewöhnlichen Experiment entzieht. (Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 72—88. 2/10. [21/6.] 1922.) KYR.

A. Colassi, *Chemische Affinität*. Es wird die geschichtliche Entw. der Lehre von der chemischen Affinität von ihren Anfängen an bis zur elektrochemischen Theorie von BERZELIUS geschildert. (Caoutchouc et Gutta-percha 19. 11562—64. 15/10. 1922.) MEYER.

W. A. Noyes, *Positive und negative Valenzen*. Kurze Geschichte der Theorie der positiven u. negativen Valenzen u. Zusammenfassung der neuesten Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. ([4] 3.) 557—60. 15/9. [21/6.\*] 1922.) LANGER.

P. Walden, *Über freie Radikale*. Vortrag über Geschichte u. Entstehung des Begriffs der freien Radikale und deren Darstellungsmethoden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. ([4] 3.) 530—56. 15/9. [21/6.\*] 1922.) LANGER.

Otto Hahn, *Über die von der Deutschen Atomgewichtskommission herausgegebene Tabelle der „Chemischen Elemente und Atomarten“*. Im Anschluß an die von R. J. MEYER (Naturwissenschaften 10. 911; C. 1922. III. 1318) beschriebene Tabelle I. der „Praktischen Atomgewichte“ erörtert Vf. die Tabelle II. der Deutschen Atomgewichtskommission (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. A. 181; C. 1921. III. 1489), die einen Überblick über den Stand der Isotopenfrage gibt. (Naturwissenschaften 10. 934—40. 27/10. 1922.) MEYER.

P. B. Ganguly und B. C. Banerji, *Beobachtungen über Wirkungen der Oberflächenspannung*. Wenn man Stangen von NaOH oder KOH oder Krystalle von

Salzen zum Teil in W. oder Metalle in Säuren eintaucht, entsteht an der Berührungsstelle mit der Oberfläche der Fl. eine deutliche Einschnürung. Umgekehrt bildet sich beim Eintauchen eines Fe- oder Zn-Stabes in eine  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. ein erhabener Ring von Cu an der Berührungsstelle mit der Oberfläche der Fl. Diese *Wrkg. der Oberflächenspannung* wird durch Bedecken des Lösungsm. mit Bzn. oder Öl vermindert. Beim Lösen von Fe in HCl dagegen ist die Lsg. durch katalytische Beschleunigung im unteren Teile durch das herabsinkende  $\text{FeCl}_2$  stärker. Ein Stab Cu zeigt in einem Gemisch von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NaNO}_3$  dieselbe Erscheinung. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 140—42. 18/10. [17/5.] 1922. Allahabad, Indien.) Ju.

Harry N. Holmes und Don H. Cameron, *Cellulosenitrat als ein emulgierendes Mittel*. Glycerin läßt sich mit einer Lsg. von Cellulosenitrat in Aceton emulgieren, wobei es die disperse Phase bildet. Zwischen Glycerin und Dispersionsmittel bildet sich eine dünne Membran von Cellulosenitrat aus, welche nach der Innenseite zu ziemlich starr, nach außen gequollen ist. Trennende Membranen ähnlicher Art werden auch bei anderen stabilen Emulsionen angenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 66—70. Jan. 1922. [8/9. 1921.] Oberlin [Ohio], SEVERANCE Chem. Lab.) LIE.

Harry N. Holmes und Don H. Cameron, *Chromatische Emulsionen*. Während gewöhnlich zwei transparente Fl. bei der B. einer Emulsion daraus eine milchig-weiße Trübung geben, gelingt die Darst. transparenter Emulsionen, wenn man Fl. von gleichem Brechungsindex verwendet. Einer Mischung von Glycerin und W. kann man den gleichen Brechungsindex wie Amylacetat geben. Bei Benutzung von Cellulosenitrat als emulgierendem Mittel (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 66; vorst. Ref.) kann man eine transparente Emulsion erhalten. Hier ist Glycerin-W. die disperse Phase; bei Benutzung von Natriumoleat ist es umgekehrt. Auch bei letzteren kann man Transparenz schaffen. — Da Glycerin (Brechungsindex 1,4660) in Aceton-Cellulose (1,35886) eine trübe Emulsion gab, wurde vorsichtig Bzl. (1,50144) zugefügt. Es traten nacheinander die Opaleszenzfarben auf, wie sie 1884 CHRISTIANSEN beim Schütteln von Glasperlen mit einer Mischung von Bzl. und  $\text{CS}_2$  erhalten hatte. Gleichheit des Brechungsindex allein genügt nicht zur Erzeugung dieser Farben; es ist gleichzeitig ein möglichst großer Unterschied in der optischen Dispersion notwendig. Glycerin hat vor dem W. den Vorzug der größeren Viscosität, wodurch eine bessere Beständigkeit der Emulsion gewährleistet wird. In dünner Schicht sind die Farben fast ebenso intensiv wie in dicker Masse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 71—74. Jan. 1922. [8/9. 1921.] Oberlin [Ohio], SEVERANCE Chem. Lab.) LIESEGANG.

M. A. Rakusin und Tatjana Gönka, *Beiträge zur Kenntnis der negativen Adsorption*. II. Mitteilung. *Berechnung der Menge des aufgenommenen Lösungsmittels*. (I. vgl. RAKUSIN, Biochem. Ztschr. 130. 282; C. 1922. III. 1213.) Im Anschluß an die von GURWITSCH (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 323; C. 1914. I. 2131) für positive Adsorption entwickelte Formel errechnen Vff. für die bei negativer aus 100 ccm Lsg. aufgenommene Wassermenge  $X = \frac{100(C - c)}{C}$ , worin  $c$  die Konz. der Lsg. vor,  $C$  diejenige nach der Adsorption ist. (Biochem. Ztschr. 132. 82—83. 9/10. [12/5.] 1922. Petrograd, Wissensch.-Techn. Staatsinst.) SPIEGEL.

F. E. Bartell und E. J. Miller, *Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle*. Teil I. Reiner Rohrzucker wurde durch 24—48-std. Erhitzen auf  $100^\circ$  unter beschränktem Luftzutritt (ein bestimmter Betrag an  $\text{O}_2$  ist zur Aktivierung notwendig) verkohlt, was ein samt-schwarzes, Cl- u. N-freies Prod. vom Aschegehalt ca.  $\frac{1}{10}\%$  ergab. Diese *Zuckerkohle* absorbiert aus der wss. Lsg. einen bestimmten Maximalbetrag an *Methylenblau*, wonach die Lsg. neutral reagiert. Während des Adsorptionsprozesses wird eine beträchtliche Menge HCl in Freiheit gesetzt, die rasch



und vollständig adsorbiert wird. Übersteigt die Methylenblauadsorption das Maximum, so wird die freie HCl nicht mehr aus der Lsg. entfernt. Es ist also logisch anzunehmen, daß beim Behandeln einer wss. Lsg. von Methylenblau mit aktivierter Zuckerkohle Hydrolyse eintritt entgegen den Annahmen von MICHAELIS und RONA (Biochem. Ztschr. 97. 57; C. 1919. III. 941). Die Feststellung von ODÉN und ANDERSSON (Journ. Physical Chem. 25. 311; C. 1921. III. 1306), daß die „Zers. durch Adsorption nur scheinbar ist und auf Spuren nicht ausgewaschener Säure, bezw. Base beruht“, gilt nur für mit Säure oder Base gereinigte Kohle — auch Aufnahme saurer Flammengase kann eintreten —, nicht aber für die reine aschefreie aktivierte Zuckerkohle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1866—80. Sept. [25/3.] 1922. Ann Arbor, Univ. of Michigan; Mich. Agricult. Coll. Experiment Station.)

BEHRLE.

F. Sekera, *Die Theorie der mechanischen Kolloidsynthese*. Eine Glasflasche, die angefüllt ist mit Maschinenöl und darin suspendierter gepulverter Holzkohle, wurde aus 3 m Entfernung mit einer Browningpistole angeschossen. Glas und Öl zerstäuben: Die Kohle war in letzterem gleichmäßig verteilt: So wirkt die PLAUSONSche Kolloidmühle. Denn bei außerordentlich raschem Schläge verhält sich eine Fl. fast wie ein starrer Körper. Aber dieser Verteilungsvorgang allein genügt nicht. Denn infolge der herausragenden Restvalenzen haben die zerrissenen Teilchen die Tendenz, sich wieder zu vereinigen. Die Restvalenzfelder sind, wie Valenzkräfte überhaupt, elektrostatischer Natur. Deshalb kann man die Aggregation nur verhindern, indem man die an der Oberfläche der Kolloidteilchen wirksamen Kräfte absättigt, und durch eine elektrische Aufladung gleichzeitig eine Annäherung der Teilchen verhindert. Zu diesem Zweck setzt man dem Mahlgut einen Elektrolyten zu, der mit den disperser werdenden Teilchen eine oberflächliche Komplexsalzbildung gibt. Dazu sind Elektrolyte mit größeren und mehrwertigen Ionen besser geeignet als kleinionige. (Kolloid-Ztschr. 31. 137—47. Sept. [13/7.] 1922. Wien, Forsch.-Inst. f. techn. Kolloidchemie.)

LIESEGANG.

F. Sekera, *Das „Nebelverfahren“, eine neue Methode der Kolloiddarstellung*. Der in einem organischen Lösungsm. gel. Stoff wird mittels einer Düse nebelartig in eine Heizkammer hinein zerstäubt, worin dann das organische Lösungsm. verdunstet. Damit das Niedersinkende kolloidlöslich bleibe, ist es nötig, die Teilchen aufzuladen. Das gelingt dadurch, daß man der zu verstäubenden Lsg. vorher einen Elektrolyten zusetzt. Noch stärker wirkt ein Zusatz von in W. ll. Salzen aromatischer Hydroxylverb., von gesätt. oder ungesätt., namentlich hochmolekularer aliphatischer Säuren, bezw. hydroxylierter oder halogensubstituierter Fettsäuren von Alkalisalzen der Harzsäuren, oxydierter Transäuren, Fettschwefelsäuren oder anderer hochmolekularer Sulfonsäuren, die infolge ihrer eigenen hohen Lösungsstabilität wirksam werden. Während des Übergangs der in der Luft emulsionsförmig verteilten Partikel in die starre Form werden diese Zusatzstoffe größtenteils an deren Oberfläche gedrängt und können so besonders ihre Wirksamkeit entfalten. (Kolloid-Ztschr. 31. 148—49. Sept. [13/7.] 1922. Wien, Forsch.-Inst. f. techn. Kolloidchemie.)

LIESEGANG.

L. Y. Davidheiser und W. A. Patrick, *Die Adsorption von Ammoniak durch Kieselsäuregel*. Diese Adsorption besteht in der Hauptsache in einer capillaren Kondensation. Daneben ist aber stark die Lsg. in jenem W. zu beachten, welches in dem Gel enthalten ist. Auch die Säurespuren, welche aus dem Gel durch Waschen nicht entfernt werden konnten, spielen eine gewisse Rolle, indem sie  $\text{NH}_3$  binden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1—8. Jan. 1922. [24/5. 1921] Baltimore, J. HOPKINS Univ.)

LIESEGANG.

Emil Hatschek, *Strukturen in elastischen Gelen, hervorgerufen durch die Entschichtung von semipermeablen Membranen*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 28. 210. C. 1921.

III. 984.) Läßt man eine 5%ig. Lsg. von  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$  eindiffundieren in eine 10%ig. Gelatinegallerte, welche 2%  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  enthält, so bilden sich in dem Reagensglas ähnlich wie bei dem Vers. mit  $\text{A}_3\text{NO}_3$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  rhythmische Fällungen. Aber zwischen den einzelnen Schichten von Ferrocyan Kupfer befindet sich hier keine Gelatine mehr, sondern gelatinefreie Fl. Noch deutlicher wird diese Erscheinung, wenn man in der aufgesetzten Cu-Lsg. noch viel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auflöst. Die Gallerte wird beim Eindiffundieren dieser Salze entwässert und zieht sich zu den Niederschlagsmembranen hin. Jedesmal nach der B. von einer derselben wird der Fortschritt der Diffusion gehemmt, weil die Membran für Cu-Salze nicht permeabel ist. Dann wird sie aus osmotischen Gründen gesprengt, und nach weiterer Diffusion kann sich eine neue Membran bilden. (Biochemical Journ. 16. 475—78. [20/4.] 1922.) LIESEGANG.

Ross Aiken Gortner und W. F. Hoffman, *Anzeichen einer Struktur der Gelatinegele*. Als solche betrachtet Vf. den Umstand, daß erstarrte u. in gleicher Weise getrocknete Gelatinen stets ein um so geringeres Wasserbindungsvermögen zeigten, je höher die ursprüngliche Konz. war. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 257—64. 1922. St. Paul, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 14. 450. Ref. GOTTSSTEIN.) SPIEGEL.

Reinhold Fürth, *Die Bestimmung der Elektronenladung aus dem Schrotoeffekt an Glühkathodenröhren*. (Vgl. SCHOTTKY u. HARTMANN, Ztschr. f. Physik. 2. 206; C. 1921. III. 260.) Vf. gibt eine theoretische Ableitung für die Abweichungen der aus dem Schrotoeffekt bestimmten Elektronenladung von ihrem n. Werte. Die gefundene Frequenzabhängigkeit der Elektronenladung ist nur eine scheinbare und wird lediglich durch einen physiologischen Effekt vergetäuscht. Vf. kann auf Grund von Verss. eine Korrektur an den Messungen von SCHOTTKY und HARTMANN vornehmen, die die Elektronenladung konstant macht und in Übereinstimmung mit dem üblichen Werte bringt. (Physikal. Ztschr. 23. 354—62. 15/9. [12/7.] 1922.) BYK.

K. Theodortschick, *Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im elektromagnetischen Spektrum ungedämpfter Schwingungen*. (Vgl. WEICHMANN, Physikal. Ztschr. 22. 535; C. 1922. I. 526.) Die früheren Unterss. haben gezeigt, daß im elektromagnetischen Spektrum von den kürzesten erreichbaren bis fast meterlangen Wellen Streifen anomaler Dispersion vorhanden sind. Es bot daher Interesse dar, das Gebiet noch längerer Wellen zu untersuchen, welche Unterss. für *Amyl-* und *Isobutylalkohol* im Wellenlängengebiet von 26 m bis 182 m unternommen wurde. Zur Messung der DE. wurde die Resonanzmethode angewandt. Die Schwingungen wurden von einem Elektronenröhrengenerator erzeugt. Da das Maximum der Resonanzkurve ziemlich flach ist, so wurden zur genauen Best. des Resonanzpunktes immer zwei Stellungen nahe der Resonanzstellung bestimmt, wo das Galvanometer gleiche Ausschläge ergab. Die Reinheit der Resonanzkurve und die Konstanz der Schwingung machen diese Methode sehr bequem und genau. Als Eichflüssigkeit dient Toluol. Die Methode gestattete auch, die Absorption der Füllflüssigkeit quantitativ zu schätzen, da sich die Absorption in der Verminderung der Resonanzamplitude bei der Anschließung des mit Fl. gefüllten Meßkondensators äußert. Dabei ergab sich Toluol als gänzlich durchlässig; Amyl- und Isobutylalkohol absorbierten 20 bis 50% der Energie je nach der Wellenlänge. Auch bei Absorption von 90% der Energie durch W. lassen sich die DE. richtig messen. Die Wellenlänge wurde mittels eines Wellenmessers mit Schleifkontakt festgestellt. Eine Leitfähigkeit der Ordnung  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  stört die Messung nicht. Die DE. der beiden Alkohole hängen im untersuchten Bereich von der Wellenlänge nicht ab. (Physikal. Ztschr. 23. 344—46. 1/9. [12/6.] 1922. Moskau, Physikal.-Techn. Reichsinstit.) BYK.

**Bedeau**, *Bestimmung des spezifischen Induktionsvermögens des Quecksilberdampfes*. Unter dem spezifischen Induktionsvermögen versteht Vf. die DE. des Gasinhalts eines mit Hg-Dampf bei 400° und Atmosphärendruck gefüllten Kondensators. Die hohe Temp. wurde zur Unters. gewählt, um überhitzten Dampf zu haben, Kondensation und damit Kurzschluß des Kondensators zu vermeiden. Zur Messung dienten zwei ungedämpfte Schwingungskreise (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 380; C. 1922. IV. 1001), die auf gleiche Wellenlänge abgestimmt waren mittels der variablen Kapazität des einen Kreises. Durch Substitution des einen Luftkondensators durch einen geeichten variablen Kondensator mit Hg-Dampf als Dielektrikum läßt sich die DE. des Gasinhalts bestimmen. Der Versuchskondensator war cylindrisch; auf der äußeren Cylinderfläche war ein elektrischer Heizdraht aufgewickelt. Die DE. des Hg-Dampfes wurde unter diesen Bedingungen in guter Übereinstimmung mit dem Werte aus der MAXWELLSCHEN Gleichung 1,00074 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 147—48. 17/7\*) KYROPOULOS.

**E. Brasey**, *Untersuchungen über die Verluste durch Hysteresis und Foucaultströme im Eisen bei hohen Frequenzen*. Vf. untersuchte die Hysteresisverluste im Eisen bei Magnetisierung mit Gleichstrom und mit Wechselstrom hoher (4000 bis 10000) und niedriger (400—600) Frequenz. Es ergab sich, daß bei Abwesenheit von Foucaultströmen die Hysteresisverluste im Gebiet der untersuchten niederen Frequenzen (400—600) dieselben waren wie bei Gleichstrom; die Ergebnisse stimmen mit früheren (vgl. z. B. SCHIDLOF und ALBERT, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4.] 37. 117; C. 1914. I. 1327) mittels anderer Methoden erhaltenen, überein. Im Frequenzbereich von 3000—10000, bis zu einer Induktion von 1500—3600 Gauss steigen die Verluste pro Hysteresisschleife mit der Frequenz. Bei gegebener Frequenz wächst das Verhältnis der Verlustzunahme zum Hysteresisverlust in diesem Frequenzbereich mit wachsender Induktion. Bezüglich der eingehenden Diskussion der Resultate und Methoden muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5.] 4. 157—202. Mai-Juni 1922. Freiburg, Univ., Physikal. Inst.) KYROPOULOS.

**W. Braunbek**, *Eine Erklärung des Einstein-de Haas-Effektes durch Annahme rotierender Atomkerne*. (Vgl. BECK, Ann. der Physik [4.] 60. 109; C. 1919. III. 942.) Nach den Verss. von BECK stimmt die ursprüngliche EINSTEIN-DE HAASsche Theorie des Effektes nicht quantitativ. Sie beruht auf der stillschweigenden Voraussetzung, daß das magnetische Moment  $M$ , wie auch das Impulsmoment  $P$  des Atoms nur den Elektronen zuzuschreiben ist, und daß die im Atom zweifellos noch vorhandenen Bestandteile mit anderem Verhältnis von Ladung zu  $M$ , die Kerne oder Kernbestandteile, sich entweder in Ruhe befinden oder doch relativ so langsame Bewegungen ausführen, daß sie sowohl zum Impulsmoment als zum magnetischen Moment keinen nennenswerten Beitrag liefern. Macht man diese Voraussetzung nicht, so erhält man eine andere Beziehung zwischen  $M$  und  $P$ . Beide Vektoren werden dann im allgemeinen nicht mehr die gleiche Richtung haben. Als mögliche Bewegung der Kernbestandteile kommt nur eine umlaufende planetenartige Bewegung in Betracht, die der Bewegung der Elektronen ganz analog ist. Die Kerne müssen gemäß den radioaktiven Tatsachen aus kleineren Teilen aufgebaut sein. Diese Teile werden nicht im statischen Gleichgewicht sein, sondern es wird zur Herstellung des stationären Zustandes eine Umlaufbewegung einzelner Teile nötig sein, genau so wie dies in größerem Maßstabe bei den Atomen geschieht. Für diese Bewegungen müssen dann auch die Quantenregeln gelten, und da die inneren Kräfte des Kerns jedenfalls so groß sind, daß die von den äußeren Elektronen herrührenden Kräfte für den Kern nur als kleine Störungen wirken, so kann der Kern für sich betrachtet als abgeschlossenes System angesehen und sein

Impulsmoment zu  $n \frac{h}{2\pi}$  angesetzt werden. Man kann sogar vermuten, daß im gewöhnlichen Zustand sowohl Kern wie ganzes Atom die azimutale Quantenzahl 1 hat. Es wird ferner vermutet, daß das Impulsmoment des Kernes einen im wesentlichen entgegengesetzten Sinn besitzt wie das der Elektronen. Auf diesen Grundlagen wird eine modifizierte Theorie des EINSTEIN-DE HAAS Effektes abgeleitet. Der Ansatz liefert einen halb so großen Effekt wie die ursprüngliche Theorie, was mit dem experimentellen Befund von BECK übereinstimmt. Da die Verss. bisher nur an Fe und Ni angestellt sind, so wäre eine Erweiterung auf Co und die HEUSLERSchen Legierungen sehr wünschenswert. (Physikal. Ztschr. **23**. 307 bis 309. 1/8. [19/6.] 1922. Berlin.)  
BYK.

Ernst Johannes Hartung, *Die Wirkung von Licht auf Bromsilber*. Äußerst dünne Quarzglashäutchen wurden mit einem Ag-Spiegel überzogen und dieser durch Behandlung mit reinen Br-Dämpfen in AgBr übergeführt. Diese Schichten sind nur sehr wenig lichtempfindlich. Mit Hilfe der Mikrowage von STEELE-GRANT konnte nachgewiesen werden, daß bei der Belichtung ein Gewichtsverlust eintritt. Nachbehandlung mit Br kann das ursprüngliche Gewicht wieder herstellen. Im Vakuum ist die Zers. sehr beschleunigt; ebenso bei Ggw. von Ozon, während oxydierende Stoffe unwirksam sind. AgCl, vielleicht auch AgJ verhalten sich ebenso. (Journ. Chem. Soc. London **121**. 682—91. April 1922. [29/12. 1921.] Melbourne, Chem. Lab.)  
LIESEGANG.

Erwin Schrödinger, *Dopplerprinzip und Bohrsche Frequenzbedingung*. Nach der EINSTEINschen Strahlungstheorie (Physikal. Ztschr. **18**. 121) führt ein emittiertes Lichtquantum stets einen linearen Impuls mit sich und zwar den größten, der mit seiner Energiemenge überhaupt verknüpft sein kann. Der hierdurch bewirkte Geschwindigkeitssprung ergibt, wie Vf. zeigt, nach der BOHRschen Frequenzbedingung genau die DOPPLER-Verschiebung, und zwar in aller Feinheit, wie sie von der Relativitätstheorie gefordert wird. Bei der exakten Rechnung ist zu berücksichtigen, daß der Begriff der Energiedifferenz eines bestimmten Überganges und daher auch der Begriff der unverschobenen Frequenz ihren scharfen und eindeutigen Sinn verlieren, sobald das Molekül vor und nach der Emission nicht in demselben berechtigten Bezugssystem ruht. Die durch den Rückstoß erlangte Geschwindigkeit ist im allgemeinen sehr klein gegen die thermische, d. h. die Geschwindigkeitsänderung bei der Emission ist relativ sehr klein. Andernfalls würde es von erheblichem Interesse sein, die hier dargelegte quantentheoretische Auffassung des DOPPLER-Effektes sowie das vielumstrittene mit der klassischen Optik so schlecht vereinbare Auftreten eines Rückstoßes überhaupt zu prüfen an der experimentellen Breite geeigneter Spektrallinien, ob sie nämlich der thermischen Agitation entspricht oder größer ist. Aber selbst unter den günstigsten Bedingungen, wenn man äußerstes MILLIKANsches Ultraviolett in einem Gas von niedriger Temp. absorbieren ließe, beträgt die Geschwindigkeitsänderung für ein Gasmolekül von mittlerer thermischer Geschwindigkeit doch nur wenige Promille. (Physik. Ztschr. **23**. 301 bis 303. 1/8. [7/6.] 1922. Zürich.)  
BYK.

W. H. Keesom und I. de Smedt, *Über die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten*. Um über die Struktur der einfachsten zweiatomigen Elemente: O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) etwas zu erfahren, wurden diese Substanzen zunächst als Fll. untersucht; auch Ar wurde in die Unters. einbezogen. Die Fl. wurde in ein DEWAR-Gefäß eingefüllt, welches in eine lange, dünne und dünnwandige (0,015 bis 0,01 mm) Spitze ausgezogen war. Diese Spitze bestand zuerst aus Al, später aus Glas, bildete die Achse einer n. DEBYE-SCHERRER-Kamera und wurde von einem ausgeblendeten Röntgenstrahlbündel ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .) durchleuchtet. Stromstärke

10 MA. bei 25 KV. Beleuchtungszeit 5 Stdn. Durchleuchtet wurden: O<sub>2</sub>, Ar, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, A., Ä., CS<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub>. Hiervon gaben CS<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> keine deutlichen Bilder, während die anderen Fl. einen intensiven Ring zeigten. O<sub>2</sub> und Ar geben einen Ring vom gleichen Durchmesser, was den Verdacht erwecken könnte, daß es sich um einen durch vorhandene Eiskristalle erzeugten Effekt handelt. Durch sehr sorgfältige Trocknung und mehrmaliges Fraktionieren der verwendeten Gase wurde aber bewiesen, daß diese Ringe tatsächlich den verflüssigten Gasen eigentümlich sind. Auch zeigten Eiskristalle wesentlich andere Interferenzen. Wasser gab einen intensiven Ring und anschließend daran einen zweiten, verwaschenen. Die Deutung der gefundenen Ergebnisse erfolgte auf Grund der Theorie von EHRENFEST (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 1132) und DEBYE

(Ann. der Physik 46. 809; C 1915. I. 1048) mit Hilfe der Formel  $a = \frac{7,72\lambda}{4\pi \sin \frac{\varphi}{2}}$ ,

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\varphi$  = Öffnungswinkel des Kreises,  $a$  = Abstand der reflektierenden Teilchen. Aus dem positiven Befund bei Ar folgt, daß  $a$  nicht der Abstand der Atome im Molekül sein kann; vielmehr handelt es sich hier um die Interferenz der an verschiedenen benachbarten Molekülen abgelenkten Strahlen. Diese Anschauung halten Vf. auch im Falle des Bzl. für richtig, was im Gegensatz zu den Folgerungen von DEBYE u. SCHERRER steht. Die Schwärzung, welche beim W. um den Beugungsring beobachtet wird, deutet darauf hin, daß hier eine große Zahl von Molekülpaaren miteinander verkettet sind; der Abstand zweier benachbarter Moleküle ist 2,4 Å. Der zweite Ring bei O<sub>2</sub> und Ar zeigt wohl Molekülpaare an, die zueinander gehören; der Abstand ihrer Zentra ist auch hier bei Ar 2,3 Å, bei O<sub>2</sub> 2,4 Å. Aus diesen verschiedenen Assoziationsverhältnissen der Moleküle ziehen Vf. Schlüsse auf die Verschiedenartigkeit der umgebenden Kraftfelder. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 87—93. 25/3.\* 1922.)

MARK.

L. Kapitza, *Der Energieverlust eines  $\alpha$ -Strahlenbündels bei seinem Durchgang durch Materie*. Teil I. *Durchgang durch Luft und CO<sub>2</sub>*. Zur Messung des Energieverlustes von  $\alpha$ -Strahlen beim Durchgang durch Materie dienten im wesentlichen bisher zwei Methoden. 1. Durchgang der Strahlen durch Schichten verschiedener Dicke und Best. der resultierenden Geschwindigkeit aus der Ablenkung im magnetischen Feld. 2. Messung der Stärke der Ionisation, die in verschiedenen Stellen der Bahn der  $\alpha$ -Teilchen erzeugt wird. Vf. hat auf Veranlassung von RUTHERFORD die Energieabnahme der  $\alpha$ -Strahlung mittels der Erwärmung eines Thermoelements gemessen. An Stelle der verschiedenen Schichtdicken bediente sich Vf. verschiedener Gasdrucke und rechnete diese auf die ihnen äquivalenten Schichtdicken um. Zur Messung der durch die  $\alpha$ -Teilchen abgegebenen Wärmemengen diente ein passend konstruiertes BOYSSches Radiomikrometer, dessen Einzelheiten im Original nachzusehen sind. Die Gasdrucke variierten zwischen 1 cm Hg und 3,8 Atmosphären. Für den Energieverlust der  $\alpha$ -Teilchen wurde in CO<sub>2</sub> und Luft dasselbe Gesetz gefunden. Der Vergleich der Resultate des Vfs. mit den Ionisationsmessungen zeigt, daß  $\alpha$ -Teilchen von großer Geschwindigkeit durchschnittlich mehr Energie bei der Ionisierung abgeben, als bei langsam bewegten. Bis zu Schichtdicken von 6 cm aufwärts stimmen die Resultate des Vfs. mit den Messungsergebnissen der magnetischen Ablenkungsmethode gut überein. Von da an erhält Vf. niedrigere Energiewerte als MARSDEN und TAYLOR (Proc. Royal Soc. London Serie A 88. 443; C. 1913. II. 928). Er diskutiert die verschiedenen möglichen Ursachen der Diskrepanz ausführlich unter besonderem Hinweis auf die bereits von diesen Autoren erwogene Möglichkeit des Überwiegens durch Wiedervereinigung mit Elektronen

einfach geladener  $\alpha$ -Teilchen unterhalb des Energiebetrags von 0,172 der Anfangsenergie. Vf. untersuchte weiter die bei seinen Verss. als Nebenerscheinung auftretende Wärmewirkung der  $\beta$ -Strahlen und bestimmte ihre Energieabsorptionskurve in Al-Folie. (Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 48–71. 2/10. [21/6.] 1922. Cambridge, CAVENDISH Lab.) KYROPOULOS.

H. A. Wilson, *Über die Streuung von  $\beta$ -Strahlen*. Anknüpfend an die zusammenfassende Darst. der bisherigen und die Wiedergabe neuer Unterss. über  $\beta$ -Strahlenstreuung durch CROWTHER und SCHONLAND (Proc. Royal Soc. London Serie A. 100. 526; C. 1922. III. 12) betrachtet Vf. die vorliegenden theoretischen Vorstellungen von der Erscheinung. Diese sind im wesentlichen dieselben, die für die  $\alpha$ -Strahlenstreuung entwickelt wurden. RUTHERFORDS Theorie der  $\alpha$ -Strahlenstreuung gründet sich auf das relativ seltene V. der Ablenkung und schreibt diese dem Zusammenstoß des  $\alpha$ -Teilchens mit einem einzigen Atom zu. Im Gegensatz zu dieser Vorstellung einer „Einzelstreuung“ steht die „Mehrfachstreuung“, die das Ergebnis mehrfachen Zusammenstoßes darstellt. Diese Theorie wurde 1910 von THOMSON auf Grund seines Atommodells entwickelt. — Die Rechnungen des Vfs. zeigen nun, daß die Messungsergebnisse von CROWTHER und SCHONLAND für  $\beta$ -Strahlen und Au-Folie durchaus nicht entscheidend das Vorliegen von Mehrfachstreuung ausschließen. Vf. entwickelt daher auf Grund des RUTHERFORDSchen Atommodells unter Benutzung der Vorstellungen DARWINS von der Bewegung eines Elektrons in der Nähe eines positiven Kernes eine Theorie der Mehrfachstreuung der  $\beta$ -Strahlen, die insofern nur eine Annäherung darstellt, als die negative Ladung des Atoms gleichmäßig auf einer den positiven Kern umgebenden Hohlkugel verteilt angenommen wird. Eine Diskussion dieser Theorie und der der Einzelstreuung an Hand der Messungen fällt zugunsten der Annahme von Mehrfachstreuung aus. Da gleichwohl die Theorie der Einzelstreuung für sehr dünne Folien und große Streuwinkel, die der Mehrfachstreuung für dicke Folien und kleine Streuwinkel bessere Übereinstimmung ergeben muß, gibt Vf. noch einen Ansatz zur Vereinigung des V. beider Arten der Streuung von  $\beta$ -Strahlen, der sich durch Einfachheit auszeichnet und die Versuchsergebnisse für schnell bewegte Elektronen mit guter Annäherung wiedergibt. Ausführliche Berechnungen im Original. (Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 9–20. 2/10. [23/5.] Houston [Texas], RICE Inst.) KYROPOULOS.

H. Küstner, *Scharfe Spektrallinien bei kurzer Expositionszeit nach der Debye-Scherrerschen Methode*. Den Vorzügen der Methode, Verwendbarkeit pulverförmiger Präparate, Erschließung der Krystalstruktur aus einer einzigen Aufnahme, standen bisher gewisse Nachteile gegenüber, nämlich geringe Schärfe der Ringe u. damit geringere Meßgenauigkeit und lange Expositionszeiten. Beiden Mängeln suchten GERLACH u. PAULI (Ztschr. f. Physik 7. 116; C. 1922. I. 1004) dadurch zu begegnen, daß sie einen Spalt statt einer Lochblende verwendeten und so die Intensität und damit die Schärfe steigerten, wie auch die Expositionszeit kürzten. Dieses Verf. ist vom Vf. zu einem Präzisionsverf. ausgebaut worden. Er erhält scharfe, wie mit der Reißfeder nachgezogene Spektrallinien, sehr kurze Expositionszeiten, Erhöhung der Meßgenauigkeit durch Verwendung der die Antikathode tangential verlassenden Strahlung. Die Sekundär- und Tertiärstrahlung, die von den Spalten der Kamera ausgeht, wird unterdrückt. Auch wird eine vom Präparat gestreute diffuse Sekundärstrahlung auf ein Minimum herabgedrückt, indem das feine Pulver auf einen Seidenfaden geklebt wird. Man hat die Möglichkeit, im Vakuum zu arbeiten. Die Methode wird auf Pulver von NaCl, Pb, Zn, CaS angewendet. (Physikal. Ztschr. 23. 257–62. 1/7. [28/4.] 1922. Göttingen, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Duffieux, *Über die Masse der Teilchen, welche das CO-Spektrum emittieren*. Unter der Voraussetzung, daß die Verbreiterung der Spektrallinien, die ein leuchtendes Gas aussendet, allein auf der Wärbewegung beruht, wird die Grenz-

ordnung der Interferenzbanden, welche man von diesen Strahlen erhalten kann, durch die Formel  $N = K \sqrt{\frac{M}{T}}$  dargestellt, wo  $T$  die absol. Temp. des Gases,

$M$  die  $M$ . der leuchtenden Teilchen (bezogen auf  $O = 16$ ) und  $K$  ein Zahlenkoeffizient ist. Vf. hat diese Formel zur Best. der  $M$ . der leuchtenden Teilchen im  $N$ - und  $CO$ -Spektrum benutzt, indem er die äußersten Interferenzbanden subjektiv oder photographisch beobachtete. Für  $N$  wurden die Ergebnisse von HAMY bestätigt ( $M = 14,5$ ). Für  $CO$  wurden die gelbe, grüne, blaue, violette und ultraviolette Bande beobachtet, davon erstere beide subjektiv, die drei letzteren photographisch. Die Ergebnisse zeigen, daß die Banden nicht vom  $CO$ -Molekül, sondern von seinen Atomen emittiert werden, und zwar die ultraviolette von  $C$  ( $M = 12$ ), die drei anderen vom  $O$  ( $M = 16$ ). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 159—61. 17/7. [10/7.\*] 1922.)

KYROPOULOS.

Lindsay, *Über die Grenzen der L-Absorption der Elemente Ba bis Sb*. Vf. hat mittels eines Vakuumspektrographen nach SEGBAEN (Philos. Magazine [6] 37. 601; C. 1919. III. 467) die Absorptionsgrenzen der  $L$ -Strahlung für die Elemente Ba, Cs, J, Te und Sb gemessen, indem er auf Papier eingetrocknete Lsgg. geeigneter Salze der betr. Elemente als Filter zwischen Antikathode und Krystall aufstellte. Die Grenzen sind tabellarisch zusammengestellt, der Vergleich der Werte des Dubletts von SOMMERFELD mit den von HJALMAR gemessenen Werten  $\beta_1 - \alpha_2$  zeigt befriedigende Übereinstimmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 150—51. 17/7.\* 1922.)

KYROPOULOS.

W. Seitz, *Über die Helmholtz-Exnersche Definition der Sättigung einer Farbe und das Ostwaldsche Farbensystem*. (Vgl. KOHLRAUSCH, Mitteil. „Staatl.“ Techn. Versuchsamt 9. 22; C. 1921. IV. 516.) KOHLRAUSCH setzt voraus, daß die HELMHOLTZ-EXNERSche Definition des Sättigungsbegriffes richtig ist, und daß auf jedem OSTWALDSchen Kreise die Sättigung für die verschiedenen Farbtöne in hohem Grade variiert. Der Eindruck, den die einfache, vorurteilslose Betrachtung eines OSTWALDSchen Farbkreises bietet, stimmt aber hiermit nicht überein; denn man empfindet auf einem solchen im allgemeinen eine Übereinstimmung bzgl. Sättigung und Weißlichkeit, abgesehen von den gesättigtsten Kreisen. Aus diesem Grunde und um einen Beitrag zur Prüfung der seit 40 Jahren stark umstrittenen HELMHOLTZschen Theorie zu liefern, unternahm Vf. es, durch spektrale Mischung Farben herzustellen, die nach HELMHOLTZ gleiche Sättigung und gleichen Weißgehalt haben sollten. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Grüngelb bis Orange und ebenso Blauviolett bis Blau erscheinen zu sehr gebrochen, Rot viel zu gesätt. im Vergleich zu anderen Farben. Es muß zunächst die Ursache dieser Diskrepanz unentschieden bleiben, ob die Grunderregungskurven zu ungenau bestimmt sind oder ob die HELMHOLTZ EXNERSche Definition der Sättigung nicht dem tatsächlichen Empfinden entspricht oder ob die ganze Dreikomponententheorie zu verwerfen ist. Vf. weist darauf hin, daß gegen die HELMHOLTZsche Theorie von seiten der Physiologen u. Psychologen schwere Bedenken bestehen. Als Gegenprobe wurde geprüft, welche Farbblättchen des OSTWALDSchen Atlas als gleich gesätt. und gleich weißlich empfunden werden. Im Mittel entsprechen bei den mehr oder minder gebrochenen Farben die als zusammengehörig durch eine Versuchsperson ausgewählten Blättchen nahezu OSTWALDSchen Kreisen. Wenn die Gesetzmäßigkeit, die nach diesen Verss. in Bezug auf den Eindruck der Sättigung und Weißlichkeit für die OSTWALDSchen Kreise von höherem Weißschwarzgehalt gilt, bei den gesätt. Farben fehlt, so ist dies keinesfalls durch Ungenauigkeit des Atlas, auf die KOHLRAUSCH hingewiesen hat, begründet. Das eigentümliche Verh. der mehr oder weniger gesätt. Farben ist wohl auf physiologische Ursachen zurückzuführen. Beschränkt

man sich auf die gebrochenen Farben, so folgt aus den Vers. des Vf. die Richtigkeit des OSTWALDSchen Systems in psychologischer Beziehung. (Physikal. Ztschr. 23. 297—301. 1/8. [2/6.] 1922. Aachen.) BYK.

**R. de Malleman**, *Rotationspolarisation und molekulare Orientierung*. Die Erscheinungen der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung lassen sich befriedigend erklären unter der Annahme, daß die Moleküle des Körpers anisotrop sind und sich unter dem Einfluß des Feldes richten. Die von LANGEVIN ausführlich mathematisch entwickelte Theorie der Erscheinungen wird vom Vf. auf opt.-akt. Körper ausgedehnt. Die mathematischen Ausführungen müssen im Original eingesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 151—54. 17/7. [3/7.\*] 1922.) KYROPOULOS.

**R. de Mallemann**, *Molekulare Doppelbrechung und optische Aktivität*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 151; vorst. Ref.) Entw. des Ausdrucks für Drehungsvermögen, Brechungsindex und Doppelbrechung opt.-akt. Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 263—65. 31/7. [10/7.\*] 1922.) KYROPOULOS.

**C. N. Riiber**, *Über Mutarotation*. (I. Mitteilung) Es ist bisher kaum untersucht worden, ob die Mutarotation von einer zeitlichen Änderung anderer physikalischer Eigenschaften begleitet ist. Vf. fand nun übereinstimmend mit STOLLE (Ztschr. Ver. Zuckerrüb.-Ind. 1901. 335. 469; C. 1901. I. 1214. II. 55) an 25%<sub>ig</sub>. *Glucoseanhydrid*lsg. 24 Stdn. nach der Auflsg. eine Zunahme des Brechungsindex um 0,00015 im PULFRICHschen Refraktometer („Neukonstruktion“) mit Doppeltrög, um 0,00017 im HALLWACHSSchen Prisma. Versetzt man die frische Lsg. mit wenig  $\text{NH}_3$ , so kann man die Änderung mit den Augen verfolgen. Gleichzeitig tritt, im Gegensatz zu den Angaben von STOLLE, eine dilatometrisch bequem meßbare Volumdilatation ein, die bei Ggw. von 0,05%  $\text{NH}_3$  schon nach 30 Min. ihr Ende erreicht. Die Volumzunahme folgt dem Gesetz einer unimolekularen, vollständig verlaufenden Rk. mit einer Halbierungszeit von 47,6, bzw. 45,1 Min., während die Halbierungszeit der Drehungsabnahme 45,2 Min. beträgt. Es liegt indessen ein Gleichgewichtszustand vor, denn bei Konz. einer alten Glucoselsg. nimmt die Drehung mit der Zeit etwas zu, bei Verdünnung einer alten konz. Lsg. allmählich ab, indem das Vol. etwas zunimmt. Mutarotation und Volumänderung besitzen also zweifellos eine gemeinsame Ursache. *Lactose*, deren Drehung sinkt, zeigt Dilatation, *Maltose*, deren Drehung steigt, Kontraktion. *Galaktose*, deren Drehung abnimmt, zeigt in den ersten 20 Min. Dilatation, dann Kontraktion. *Saccharose*, die keine Mutarotation zeigt, ändert auch ihr Vol. nicht, ebenso *Mannit*. Der opt.-inakt. *Dulcit* zeigt keine Volumänderung. *Acetaldehyd* zeigt als 30%<sub>ig</sub>. wss. Lsg. eine bedeutende Dilatation, während *Aceton* unter ähnlichen Umständen eine starke und rasche Kontraktion erleidet. *A.* zeigt unter denselben Verhältnissen eine kleine Dilatation. *Harnstoff* zeigt in wss. Lsg. keine Volumänderung. Die Anwendung des *Dilatometers* ist nicht auf diese Erscheinungen beschränkt, es läßt sich auch zur Unters. vieler Rkk. bei Zimmertemp. verwenden. So tritt bei der *Zuckerinversion* mit Invertin und der Verzuckerung der *Stärke* mit *Ptyalin* starke Kontraktion ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3132—43. 14/10. [25/7.] 1922. Drontheim, Techn. Hochsch.) RICHTER.

**N. Vasselco Karpen**, *Eine neue Berechnung des inneren Druckes der Flüssigkeiten, ein Kriterium für die Assoziation der Moleküle in einer Flüssigkeit*. Bei der Ausdehnung einer Fl. leistet ihr Druck  $p$  äußere Arbeit, der Druck  $K$  (innerer Druck nach LAPLACE) innere Arbeit zugunsten der gegenseitigen potentiellen Energie der Moleküle, die zunimmt. Vf. berechnet die Gesamtarbeit, die bei isothermer Ausdehnung geleistet wird ( $p + K$ )  $dv = J \cdot dQ = J \cdot l \cdot dv$ , wo  $dv$  die Vol.-Vergrößerung,  $J$  das mechanische Wärmeäquivalent,  $dQ$  die aufgenommene Wärme,  $l$  die latente Ausdehnungswärme bei konstanter Temp. ist. Letztere läßt



sich aus der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnen, wenn  $\frac{\alpha}{\mu}$ , das Verhältnis von Ausdehnungs- zu Kompressibilitätskoeffizient, bekannt ist. So ergibt sich die Beziehung  $K = T \cdot \frac{\alpha}{\mu} - p$ , woraus Vf.  $K$  für  $\dot{A}$ ,  $A$ ,  $W$ , Äthylchlorid, Methylalkohol und Isopentan für verschiedene Temp. berechnet. Das Verhältnis  $K/P_c$  ( $P_c$  kritischer Druck) ist, wie gefordert, nahezu konstant und etwa gleich 50. Abweichungen davon deuten auf Assoziation der Molekeln und wurden für Isopentan bei tiefen Temp. gefunden, wo die obige Formel für  $K$  ihre Gültigkeit verliert, da alsdann mit einer Dissoziation der assoziierten Molekeln bei isothermer Dilatation gerechnet werden muß. Unter Einführung der absorbierten Dissoziationswärme leitet Vf. auch für diesen Fall eine Formel für  $K$  ab, die ein Kriterium dafür bietet, ob eine Fl. assoziiert ist oder nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1693–95. 26/6. [13/6.\*] 1922.)

KYROPOULOS.

Schmolke, *Das Verhalten von Stoffen bei tiefen Temperaturen im Zusammenhang mit den neuen Theorien von Nernst und Planck*. Vf. zeigt, daß die bei tiefen Temp. festgestellten auffallenden Erscheinungen, wie Verringerung der Wärmekapazität fester Stoffe, Verschwinden des elektrischen Widerstandes, Entartung der Gase, alle ihre Erklärung in der Quantenhypothese finden. Auch können dieselben aus dem NERNST-Theorem abgeleitet werden. (Die Wärme 45. 483–86. 13/10. 1922. Berlin.)

KNOOPS.

J. P. Wibaut, *Die Energie d. r. Atombindungen in gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen*. Nach einer kritischen Besprechung der bisher über diesen Gegenstand geäußerten Anschauungen entwickelt Vf. seine eigenen Berechnungen. Es sei:

$x$	=	Bildungswärme einer C—H-Bindung in KW-Stoffen
$y$	=	„ „ C—C „ „ „
$y_2$	=	„ „ C=C „ „ Olefinen
$y_2'$	=	„ „ C=C „ „ partiell reduz. aromat. Ringen
$y_2''$	=	„ „ C=C „ „ aromat. Ringen
$i$	=	„ „ C—C „ „ Diamant
$v$	=	Verbrennungswärme von 1 g monomolekularem H mit $O_2$
$z$	=	„ „ „ 12 „ „ C-Dampf mit $O_2$

Die Berechnung der Energiedifferenz zwischen der einfachen und doppelten Bindung wird zunächst an Beispielen aus der *Olefinreihe* ausgeführt. Für die molekularen Verbrennungswärmen der ersten 4 Glieder dieser Reihe stellt Vf. folgende Formeln auf:

$$\left. \begin{aligned} C_2H_4 &= 2z + 4v - y_2 - 4x = 333,3 \text{ Cal} \\ C_3H_6 &= 3z + 6v - 6x - y_2 - y = 492,7 \text{ Cal} \\ C_4H_8 &= 4z + 8v - 8x - y_2 - 2y = 650,6 \text{ Cal} \\ C_5H_{10} &= 5z + 10v - 10x - 3y - y_2 = 807,6 \text{ Cal} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{auf den} \\ \text{fl. Zustand} \\ \text{d. KW-stoffe} \\ \text{bezogen.} \end{array}$$

Aus je 2 dieser Gleichungen kann man die Energiedifferenz  $2y - y_2$  berechnen und findet dafür als Mittelwert 18,4 Cal., d. h. also: Der Wert einer 2-fachen Bindung zwischen 2 C-Atomen ist kleiner als der doppelte Wert einer einfachen C—C-Bindung. — In der Reihe der *Cyclohexene* und *Cyclohexadiene* kann man nicht wie oben aus den Verbrennungswärmen die Differenz  $2y - y_2'$  direkt ermitteln, wohl aber den Ausdruck  $z - y_2'$ , dessen physikalische Bedeutung aus den obigen Bezeichnungen hervorgeht. Er hat für die partiell reduzierten aromatischen KW-stoffe ungefähr den Wert 112 Cal. In *aromatischen Ringsystemen* ist  $z - y_2'' = \text{ca. } 107 \text{ Cal}$ . Daraus folgt, daß der Energiewert der 2-fachen Bindung in aromatischen Ringen nur ein wenig größer (ca. 5 Cal.) ist als in partiell reduzierten. Nimmt man an,

daß für die Paraffine  $z - 2y = \text{ca. } 100 \text{ Cal.}$  ist (aus den Bestst. von THOMSEN und von RICHARDS entnommen), so ist  $2y - y_2'' = 7 \text{ Cal.}$  Die 2-fache Bindung in aromatischen Ringen hat also einen nur etwas kleineren Energiegehalt als der doppelte Betrag einer einfachen C—C-Bindung in Paraffinen. In analoger Weise ergibt sich  $2y - y_2' = 12 \text{ Cal.}$  Bei den *partiell reduzierten Naphthalinen* sind die Bestst. mit großer Unsicherheit behaftet; immerhin dürfte  $2y - y_2'$  ca. 10 Cal. betragen, also von der gleichen Größenordnung sein. — Den Wert von  $y$  kann man annähernd durch folgende Überlegung abschätzen. Auf Grund des in der Literatur vorliegenden Versuchsmaterials und in Analogie mit den Sublimationswärmern der hochsd. Metalle dürfte die *Sublimationswärme des C* mindestens 150 Cal. betragen. Aus dieser Zahl kann man den Wert von  $2i$  u. mittels der Verbrennungswärme des Diamanten (94,4)  $z$  berechnen, das mit jenen Größen durch die Gleichung  $z - 2i = 94,4 \text{ Cal.}$  verknüpft ist. Dann wird  $z = 244$  und  $y = 72 \text{ Cal.}$  Diese Zahlen sind nur als Annäherungswerte und zwar als die Mindestwerte zu betrachten. Jedenfalls geht aber daraus hervor, daß die Doppelbindung einen nur etwas kleineren Energiewert besitzt als der doppelte Wert der einfachen Bindung. Die Doppelbindung ist also viel stärker exotherm als die einfache C—C-Bindung, und in noch höherem Maße gilt dies von der 3-fachen Bindung. Die Spannungstheorie der doppelten Bindung wird also nach diesen Ergebnissen unfähig. Daß die Additionsrkk. an die Doppelbindung trotzdem unter Wärmeentw. verlaufen, beruht darauf, daß beim Übergang einer doppelten Bindung in eine einfache C—C-Bindung, z. B. bei der  $\text{H}_2$ -Anlagerung, 2 neue C—H-Bindungen entstehen, wobei je 80 Cal. frei werden, während zur Dissoziation von  $\text{H}_2$  in  $2\text{H}$  nur 81 Cal. erforderlich sind. Man erhält also für die bei dieser Red. freiwerdende Wärme:  $2 \times 80 + 70 - 120 - 81 = 29 \text{ Cal.}$ , was mit den Beobachtungen gut in Einklang steht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 441—60. 15/7. [27/5.] 1922. Amsterdam.)

OHLE.

**Georges Baume**, *Physikochemische Untersuchungen über die verflüssigten Gase*. Nach Erörterung der experimentellen Technik der verflüssigten Gase wird die Verwendung der thermischen Analyse für die Systeme  $\text{HCl}$  mit Äthan,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Ä.;  $\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Ä.;  $\text{CO}_2$  mit Ä. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; Ä. mit  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{NO}$  erörtert und graphisch wiedergegeben. — Für elementare Rkk. wie B. von Aminen, Halogenalkylen, Säurechloriden, Äthern wird als Vorstufe die B. von Additionsverb. im Sinne von KEKULÉ und VAN'T HOFF bestätigt. — Das Problem der *Erglasung* (vitrification) wird am System  $\text{HCl}$ -Ä. beschrieben. — Die Wrkg. der Katalyse wird am Beispiel der Esterbildung (System Propionsäure- $\text{CH}_3\text{OH}$ - $\text{HCl}$ ) graphisch verfolgt und die B. der Additionsverb.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  als Zwischenstufe nachgewiesen. — Die Methodik der Best. des At.-Gew. wird am Beispiel des Cl gezeigt. — Es folgt Beschreibung der experimentellen Technik bei Gasen, die Hg angreifen, und Hinweis auf Systeme ( $2\text{NO} = \text{O}_2 + \text{N}_2$ ;  $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$ ), die sich unter gegenseitiger chemischer Einw. befinden. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 129—53. Februar 1922. [8/5.\* 1920.] Paris.)

SIELISCH.

## B. Anorganische Chemie.

**E. H. Riesenfeld** und **G. M. Schwab**, *Die physikalischen Konstanten des Ozons*. Die Abhandlung ist eine Erweiterung der früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2088; C. 1922. III. 954) nach der physikalischen Seite. Nachzutragen ist folgendes: Der genaue F. des Ozons ist  $-249,7^\circ$ , der Kp.  $-112,4^\circ$ ,  $D_{-189} = 1,71 \pm 0,1$ . Die Änderung der D. mit der Temp. läßt sich sehr genau durch den Ausdruck  $1/d = 0,51193 + 0,0004559 T + 0,000003929 T^2$  darstellen. Der wahre Ausdehnungskoeffizient und die D. beim Kp. berechnen sich danach zu 0,0025 bzw. 1,46. Aus der D. des fl. und gasförmigen  $\text{O}_3$  berechnet sich nach

der Regel vom geraden Durchmesser von CAILLETET u. MATHIAS die kritische D.  $D_k = 0,537$ , entsprechend einem kritischen Vol. von 89,4 ccm pro Mol. Der kritische Druck  $\pi_0$  wird nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände zu 64,8 Atmosphären berechnet; dieses Theorem paßt sich in seiner klassischen Form mit starker Annäherung dem Verh. des  $O_3$  an, wie eine Berechnung des Kp. bei Atmosphärendruck und des Flüssigkeitsvol. beim Kp. aus den entsprechenden Daten beim Fluorbenzol ergibt. Die vorhandenen Abweichungen werden auf ihre Beziehung zu „Quanteneinflüssen“ untersucht, deren Berücksichtigung BYK zu seinem „Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände“ geführt hat (Ann. der Physik [4] 66. 157; C. 1922. I. 614). Bedeutet  $\gamma$  die Konstante des Gesetzes vom geraden Durchmesser als Funktion des reduzierten, d. h. im kritischen Maßsystem ausgedrückten elementären Wirkungsquantums, daraus berechnet  $k$  den kritischen Koeffizienten,  $q$  die Konstante der VAN DER WAALSschen reduzierten Dampfdruckformel,  $\pi_0$  den kritischen Druck,  $T$  den Kp. (absol.) und  $v$  das Flüssigkeitsvol. beim Kp., so ergibt eine Zusammenstellung der gefundenen mit den nach der klassischen und der quantentheoretischen Methode berechneten Werten:

	$\gamma$	$k$	$q$	$\pi_0$	$T$	$v$
Gefunden . . . . .	0,902	—	—	—	160,7°	32,99
Ber. aus $C_6H_6F$ . . . . .	0,918	3,797	6,777	64,8	165,9	33,06
Ber. nach BYK . . . . .	0,916	3,669	6,132	67,1	159,0	32,67

Für  $v$  liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze der Beobachtung, dagegen beweist der quantentheoretische Wert für  $T$ , der unter Verwendung der Zahlen für  $k$ ,  $q$  u.  $\pi_0$  berechnet wurde, und seine Übereinstimmung mit dem Experiment, daß diese Werte den wahren Werten näher kommen als die entsprechenden klassischen. Am deutlichsten zeigt die beschränkte Gültigkeit der klassischen Theorie die erhebliche Abweichung bei  $q$ . Andererseits ist die Abweichung der wahren von den klassischen Werten beim  $O_3$  merklich kleiner als beim  $O_2$ , der, wie bekannt, dem Theorem der übereinstimmenden Zustände nur sehr unvollkommen folgt.

In chemischer Hinsicht bestätigen die Ergebnisse die bereits durch Best. der DD. festgestellte Tatsache, daß im  $O_3$  keine höher molekulare Modifikationen des Sauerstoffs (Oxozone) enthalten sind. Eine Substanz, deren Mol.-Gew. etwa im Gas- und im fl. Zustande verschieden wäre, müßte sich jedenfalls hinsichtlich des Theorems der übereinstimmenden Zustände anormal verhalten. (Ztschr. f. Physik 11. 12—21. 16/9. [Juli] 1922. Berlin, Physik-chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

Georg Maria Schwab, *Ozon und die Mikrountersuchung von Explosivkörpern*. Vf. beschreibt die Darst. festen *Ozons*, die Best. des Mol.-Gew. und des Gefrierpunktes (vgl. RIESENFELD und SCHWAB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2088; C. 1922. III. 954.) (Umschau 36. 538—39. 2/9. 1922.) JUNG.

M. de Hlasko, *Über die Acidität des Tellurwasserstoffs. (Über die elektrolytische Dissoziation des Tellurwasserstoffs.)* Zur Best. der ersten Dissoziationskonstanten von  $H_2Te$  wird die elektrische Leitfähigkeit seiner Lsg. in W. gemessen. Die Ionenbeweglichkeit von  $HTe'$  wird gleich 61 gesetzt.  $H_2Te'$  wird durch Elektrolyse von  $H_2SO_4$  mit einer Te-Kathode dargestellt. — Die Messung erfolgt in  $H_2$ -Atmosphäre möglichst rasch, um Zers. zu vermeiden. Zur Analyse wird die Lsg. in überschüssige NaOH einlaufen gelassen, Te durch einen Luftstrom gefällt, das Filtrat mehrmals angesäuert und in der Hitze mit  $SO_2$  behandelt, bis die Fällung des Te annähernd vollständig ist. Die Versuchstemp. ist 18°, die konzentrierteste Lsg. ist 0,1-n. Vf. findet  $K = 2,27 \cdot 10^{-3}$ ;  $H_2Te$  ist demnach stärker dissoziiert als  $H_2F_2$ . Zieht man den in der folgenden Abhandlung bestimmten Wert für  $K$  von  $H_2Se$  heran, so zeigt sich, daß die Wasserstoffverb. der Elemente der 6. Gruppe ebenso wie die der 7. Gruppe in wss. Lsg. mit steigendem At.-Gew. stärker disso-

zieren. Für die Sauerstoffsäuren gilt die entgegengesetzte Regel, auch in der 5. Gruppe. (Extrait du Bull. de l'Acad. Polonaise des Sc. et des Lettres [A.] 1919. 73—78. Okt.-Dez. [18/11. 1919.\*] Krakau, Univ.; Sep. v. Vf.) WOHL.

**M. de Hlasko**, *Über die Acidität und die elektrolytische Dissoziation von Selenwasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Ionenbeweglichkeit von  $\text{HSe}^-$  und die Leitfähigkeit verschiedener wss. Lsgg. von  $\text{H}_2\text{Se}$  gemessen unter Berücksichtigung lediglich des ersten Stadiums der Dissoziation. Käufliches Se wird durch Ausfällen aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{SO}_2$  gereinigt.  $\text{H}_2\text{Se}$  wird aus  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  mit W. erhalten. Durch Leiten von  $\text{H}_2\text{Se}$  in  $\text{NaOH}$ -Lsg. und Vertreiben des überschüssigen  $\text{H}_2\text{Se}$  mit  $\text{H}_2$  wird eine kaum noch saure Lsg. von reinem  $\text{NaSeH}$  erhalten. — Die Leitfähigkeitsmessungen werden bei  $25^\circ$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ausgeführt und sind auf 1% genau. Der Grenzwert der Leitfähigkeit wird nach der Formel von KOHLRAUSCH gebildet u. ergibt, aus verschiedenen Konz. berechnet, mit guter Übereinstimmung die Ionenbeweglichkeit des  $\text{HSe}^-$  zu 70. Weiter wird die Leitfähigkeit einer 0,1-n.  $\text{H}_2\text{Se}$ -Lsg. und von Lsgg. geringerer Konz. gemessen. Es ergibt sich  $K = 1,88 \cdot 10^{-4}$ .

Aus der Differenz der Leitfähigkeit einer an  $\text{H}_2\text{Se}$  gesätt. und einer reinen  $\text{NaSeH}$ -Lsg. läßt sich die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{Se}$  in dieser Lsg. in guter Übereinstimmung mit der Berechnung aus der Dissoziationskonstante ermitteln. (Extrait du Bull. de l'Acad. Polonaise des Sc. et Lettres [A.] 1921. 18—25. Jan.-Dez. [3/1. 1921.\*] Krakau, Univ.; Sep. v. Vf.) WOHL.

**William A. Noyes und Thomas A. Wilson**, *Die Ionisationskonstante der unterchlorigen Säure. Ein Beweis für amphotere Ionisation*. Aus der von STRIEGLITZ (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 797; C. 1902. I. 9) aufgestellten Gleichung für die Einw. von W. auf Chlor:  $\text{Cl}^- \text{Cl}^+ + \text{H}^+ \text{OH}^- = \text{H}^+ \text{Cl}^- + \text{Cl}^+ \text{OH}^-$  folgern Vf., daß die unterchlorige Säure 2 Ionisationskonstanten haben muß: eine,  $k_a$ , für die Säure,  $\text{H}^+ \text{ClO}^-$ , und die andere,  $k_b$ , für die Base,  $\text{Cl}^+ \text{OH}^-$ . —  $k_a$  und  $k_b$  können aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Eine Lsg. einer  $a$ -n. Base mit der spezifischen Leitfähigkeit  $L_1$  wird verglichen mit der Lsg. der  $a$ -n. Base mit einem  $a$ -n. amphoteren Elektrolyten der Leitfähigkeit  $L_2$ , wobei  $L_1 > L_2$  sein muß, da nach der Gleichung:  $\text{B}(\text{OH}) + \text{HA} = \text{H}_2\text{O} + \text{BA}$  einige der sehr beweglichen  $\text{OH}^-$ -Ionen weggefangen u. durch langsamere Säureionen ersetzt werden. Für eine Lsg. von  $\text{HClO}$  in  $\text{NaOH}$  gilt die Gleichung:

$$k = \frac{\frac{1000(L_1 - L_2)}{\Delta_{\text{OH}} - \Delta_{\text{ClO}}} \cdot K_w}{C_a - \frac{1000(L_1 - L_2)}{\Delta_{\text{OH}} - \Delta_{\text{ClO}}}},$$

worin  $K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$  u.  $C_a$  die Konz. der  $\text{HClO}$  in Äquivalenten per Liter ist. Dieselbe Gleichung findet Anwendung für  $k_b$ , wenn dann  $L_1$  die spezifische Leitfähigkeit einer  $b$ -n. starken Säure (hier  $\text{HNO}_3$ ) und  $L_2$  die derselben Lsg. +  $b$ -n.  $\text{HClO}$  ist. — Ausführung der Messungen ergab, daß  $k_a$  für  $\text{HClO} = 6,70 \times 10^{-10}$  und  $k_b$  zu klein ist, um sich in Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit einer 0,001-n.  $\text{HNO}_3$ -Lsg. auf Zusatz von  $\text{HClO}$  zu äußern. Dies führt zur Annahme, daß  $\text{HClO}$  eine amphotere Ionisation eingeht, und daß, während die  $\text{H}^-$  und  $\text{ClO}^-$ -Ionen überwiegen, genug  $\text{Cl}^-$ -Ionen vorhanden sind, um mit den  $\text{ClO}^-$ -Ionen *Chlormonoxyd* zu bilden:  $\text{Cl}^+ + \text{ClO}^- = \text{Cl}^+ \text{O}^- \text{Cl}^+$ . Dazu stimmt, daß die Angabe von PELOUZE (Ann. de Chimie et de Physique [3] 7. 126 [1843]), daß eine konz. Lsg. von  $\text{HClO}$  mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  *Chlormonoxyd* entwickelt, durch die Feststellung bestätigt werden konnte, daß aus einer Lsg. von  $\text{HClO}$  nicht gasförmiges  $\text{HClO}$ , sondern  $\text{Cl}_2\text{O}$  durch einen Luftstrom mitgeführt wird. — Nach der LEWIS-LANGMUIR-Theorie können nur positive Ionen, wie  $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Be}$  und das  $\text{C}$ -Atom in Tri-

phenylmethyl weniger als 8 Elektronen in der Außenschale haben, wonach es also zu erklären bleibt, daß diese Verss. die Existenz von Cl-Atomen mit nur 6 Elektronen in der Außenschale darzulegen scheinen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1630—37. August [16/3.] 1922. Urbana [Illinois].) BEHRLE.

**John Missenden**, *Brom und seine industrielle Bedeutung*. Beschreibung des V., der Eigenschaften und der Gewinnung von Br, sowie Aufzählung der wichtigsten Verbb. (Chem. News 124. 246—47. 5/5. 1922.) MARK.

**Marcello Pirani und Ellen Lax**, *Einige Beobachtungen über das Nachleuchten von aktiviertem Stickstoff*. Die früher beschriebene Methode (vgl. Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 1. 167; C. 1921. I. 200), die Reinheit von Gasen durch Aufnahme der Veränderung des Spitzenstromes mit der Zeit zu kontrollieren, gestattete eine Unters. der Frage, ob vollkommen reiner  $N_2$  zum Nachleuchten befähigt ist. Nach den früheren Angaben dargestellter, äußerst reiner  $N_2$  wurde in zugeschmolzenen Glasrezipienten von 2 l Inhalt mit einer Hochfrequenzentladung von ca. 100 000 Perioden pro Sekunde angeregt, die einer Spitze oder einer W-Drahtspirale zugeführt wurden. Die Entladung ging durch das Gas in Form von vielen leuchtenden, auf der Glaswand mündenden Fäden nach Art der DE LA RIVESchen Fäden. Bei dem als reiner  $N_2$  bezeichneten Füllgas trat von 2 mm Hg aufwärts bis zu 700 mm mit einem Optimum bei 60—200 mm ein faßl bläuliches Leuchten auf. Die Änderungen des Gasinhalts während der Entladung durch Gasabgabe aus den Wandungen entsprechen einer Verunreinigung von weniger als  $5 \cdot 10^{-5}\%$ . Die endgültigen Verss. bei 150—180 mm ergaben, daß alle  $N_2$ -Füllungen teils sofort, teils erst nach längerer Anregung (bis zu 10 Min.) die Leuchterscheinung zeigten, und zwar breitet sich bei langsamem Eintritt die Leuchterscheinung von den Stellen, wo die Glaswand am stärksten von den Elektronen getroffen wird, nach der Glockenmitte zu aus. Hiernach tritt das Leuchten erst dann auf, wenn der  $N_2$  durch die aus der Wasserhaut des Glases in Freiheit gesetzten Gase verunreinigt ist; die Menge der Verunreinigungen beträgt nach roher Schätzung in  $N_2$  von 150 mm  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}\%$ . Anfänglich nicht leuchtender  $N_2$  hat eine Abklingungszeit von 4—8 Sek. Edelgase und elektropositive Gase, z. B.  $H_2$ , beeinflussen den Vorgang nur sehr wenig. Elektronegative Gase, wie  $O_2$ ,  $H_2O$ , J geben in einer Menge von ca.  $1,5 \cdot 10^{-3}$  ein Maximum des Nachleuchtens;  $6-8 \cdot 10^{-3}\%$  verhindern bereits das Leuchten. Bei Zusatz von J ändert sich die Farbe der DE LA RIVESchen Fäden in Rot-Lila. Kleine Verunreinigungen elektronegativer Art begünstigen demnach bei hohen Drucken mit Sicherheit das Nachleuchten, während ganz reiner  $N_2$  nicht leuchtet. Der Vorgang des Nachleuchtens läßt sich so erklären, daß man Umbildung des  $N_2$  zu einer aktiven Art annimmt, die bei Anwesenheit elektronegativer Gase unter Lichtemission zerfällt. Anwesenheit geringer Mengen elektronegativer Gase vergrößert den Spitzenstrom und damit die Zahl der aktiven Moleküle und steigert gleichzeitig die Geschwindigkeit des Zerfalls. Durch weiteres Anwachsen der Verunreinigung wird der Strom wieder vermindert, die Zerfallsgeschwindigkeit so sehr gesteigert, daß nur noch an den direkt angeregten Stellen, d. h. im Gebiet der DE LA RIVESchen Fäden, ein Nachleuchten zu beobachten ist. Bei noch größeren Mengen, z. B.  $10^{-2}\%$   $O_2$ , erfolgt der Zerfall auch innerhalb der Anregungsgebiete so rasch, daß die Leuchterscheinung nicht mehr sichtbar wird. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 2. 203—7. Oktober [19/6.] 1922.) RICHTER.

**A. Mazzucchelli und S. Anselmi**, *Über die Dichte wässriger Ammoniumperchloratlösungen*. Die Messungen wurden an reinstem Ammonperchlorat in dest. luftfreiem W. mit Hilfe von Pycnometern durchgeführt. Konzentrationsbereich: 5—15%. Temperaturbereich: 15—25°. Die zahlenmäßige Darst. der Abhängigkeit

der D. von der Konz. bei konstanter Temp. gelang durch die beiden Gleichungen dritten Grades ( $p = \text{Konz.}$ ):

$$d_{15} = 0,99913 + 4,6826 \cdot 10^{-3} p + 1,425 \cdot 10^{-5} p^2 + 2 \cdot 10^{-7} p^3$$

$$d_{25} = 0,99707 + 4,7898 \cdot 10^{-3} p + 1,920 \cdot 10^{-5} p^2 + 1,33 \cdot 10^{-8} p^3.$$

Bei 25° löst sich das Salz unter Volumdilatation, bei 15° unter Volumkontraktion. Letztere nimmt mit steigender Konz. ab. Aus den gefundenen Werten für die D. läßt sich der Modul berechnen, der befriedigende Konstanz zeigt. Die Formel, welche die D. als Funktion der Normalität ( $n$ ) bei 15° wiedergibt, lautet:

$$d = 0,99913 + 5,632 \cdot 10^{-2} n - 5,24 \cdot 10^{-4} n^2 - 5,2 \cdot 10^{-5} n^3.$$

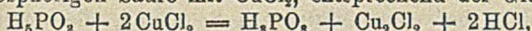
(Gazz. chim. ital. 52. I. 147–52. Febr. 1922. [Nov. 1921.] Rom, Chem. Inst. d. Univ.)

MARK.

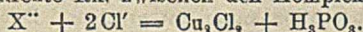
W. Marckwald und K. Helmholz, *Beiträge zur Kenntnis des Phosphors*. Vff. haben in dem von RASSOW (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 114. 117; C. 1921. II. 429) angegebenen App. den F. des violetten P zu  $592,5 \pm 0,5^\circ$  als Mittel der in jeder Beobachtungsreihe gefundenen niedersten Werte und die kritische Temp. zu  $720,6^\circ$  bestimmt. Da bei der Umwandlung des weißen P durch Erhitzen in  $\text{CO}_2$  auf  $450^\circ$  der P an der Glaswand festgekittet wurde, wurde der P in dünnwandige Röhrchen gebracht, die schließlich zertrümmert wurden. Die Schmelze des violetten P erstarrt beim schnellen Abkühlen zu weißem P. Bei der Einführung des gefundenen Wertes für die kritische Temp. in die Formel von SMITS und BOCKHORST (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 249; C. 1916. II. 167) ergibt sich der kritische Druck 93,3 at. Bei der Einsetzung der verbesserten Werte ergibt sich der b-Wert des P-Moleküls = 0,004876. Der Quotient aus diesem Wert und dem b-Wert des P-Atoms aus  $\text{PH}_3$  von LEDUC und SACERDOTE ergibt für die Atomzahl des fl. P-Moleküls den Wert 3,92, der nur 2% von demjenigen des Dampfes abweicht. — Die Beobachtungen von STOCK und STAMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3501; C. 1913. II. 2089) lassen sich durch die Annahme erklären, daß sich beim Verdichten des P-Dampfes zunächst stets weißer P kondensiert, daß aber, wenn der dem Kondensationsraum eng benachbarte Teil des Rohres noch glüht, durch Wärmewirkung alsbaldige Umlagerung des weißen in roten P erfolgt. — Die Erscheinungen beim Abkühlen der Schmelze des violetten P lassen sich folgendermaßen erklären: In der Schmelze stellt sich zwischen weißem  $\text{P}_4$  und violettem  $\text{P}_x$  ein von der Temp. abhängiges Gleichgewicht ein:  $n\text{P}_4 \rightleftharpoons m\text{P}_x$ . Dieses ist oberhalb  $592,5^\circ$  ganz nach links verschoben. Bei schneller Abkühlung erstarrt die Schmelze zu Krystallen von weißem P. Wenn die Temp. nur wenig unter dem F. liegt, wird das Gleichgewicht nur wenig nach der rechten Seite verschoben sein und zwar um so mehr, je weiter die Schmelze abkühlt. Diese Verschiebung macht sich durch Farbvertiefung der Schmelze bemerkbar. Die Schmelze stellt eine übersättigte Lsg. des violetten im weißen P dar, aus der sich Krystalle des ersteren abscheiden. Dadurch wird das Gleichgewicht gestört und  $\text{P}_x$  Molekeln nachgebildet, bis die ganze Schmelze zu violettem P erstarrt ist. Das D.<sup>20</sup> des zurückgebildeten violetten P wurde nach dem Waschen mit Ä. nach der Schwebemethode zu 2,36 gefunden. Die D. des Ausgangsmaterials lag bei 2,24. Der violette P erwies sich gepulvert als luftbeständig. Beim raschen Abkühlen einer Schmelze violetten P färbt sich die Schmelze erst dunkelrot und erstarrt mit einem Ruck. Die M. schm. zu einer roten Fl., die gelb wird. Man erhält beim raschen Abkühlen ein Prod., das den gewöhnlichen roten P darstellt. Beim langsamen Anwärmen auf den F. wandelt sich der rote P in violetten um; die M. schm. scharf zu einer gelben Fl. — Vff. schließen sich der Auffassung von COHEN und OLLIE (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 1; C. 1910. I. 992) mit einer gewissen Einschränkung an: Der rote Handelsphosphor ist ein Gemenge von kryst., violettem P und einem Phosphorglas, das aus überschmolzenem violettem P mit wechselndem Gehalt an weißem besteht. Die krystallo-

graphische Unters. (von Kalb) ergab die Identität des violetten P mit den aus der Bleischmelze gewonnenen Krystallen (HITTORFschem P), zweiachsige, prismatische Krystalle mit einem flachen Dach, die wahrscheinlich nicht dem rhombischen System angehören. Eine Abweichung in Bezug auf den Pleochroismus von den Krystallen MÖLLERS (Inaug.-Diss. Jena 1908) beruht auf einer Verwechslung der Schwingungsrichtungen (Unters. von Linck [Jena]). — Vf. fanden für den schwarzen P F. = 591,5°; sie nehmen an, daß dem Schmelzen die Umlagerung in violetten vorausgeht und daß der niedrigere F. auf geringfügige Verunreinigungen zurückzuführen ist;  $D_{20}^{20} = 2,70$ . Durch längeres Erhitzen oberhalb 575° erfolgt Umwandlung in violetten. Die Frage, ob der schwarze P unterhalb 560° gegenüber dem violetten stabil oder labil ist, ist noch nicht geklärt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 81—104. 18/10. [12/7.] 1922. Berlin, Univ.) JUNG.

Alec Duncan Mitchell, *Untersuchungen über die unterphosphorige Säure*. Teil IV. *Ihre Reaktion mit Kupferchlorid*. (III. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1266; C. 1922. I. 6.) Die mathematische Analyse der Geschwindigkeit der Rk. der unterphosphorigen Säure mit  $\text{CuCl}_2$ , entsprechend der Gleichung:



zeigte, daß die Rk. in 2 Phasen verläuft. Das erste Stadium ist der Übergang von Molekülen der unterphosphorigen Säure in die aktive Form, die zunächst als  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7$  formuliert wird; dieser Übergang wird durch  $\text{H}^+$  katalysiert (Feststellung in konz.  $\text{CuCl}_2$ -Lsgg.). In verd.  $\text{CuCl}_2$ -Lsgg. folgen aufeinander: 1. ein Gleichgewicht, in dem das Kupferion und die aktive Form  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7$  ein komplexes Ion ( $\text{X}''$ ) und Wasserstoffionen geben, die daher die Rk.:  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{Cu}'' = \text{X}'' + 2\text{H}^+$  verhindern. — 2. Eine direkte Rk. zwischen den Komplex- und Chlorionen:



Diese Ergebnisse stützen sich zunächst auf das vorhandene experimentelle Material, da die vollständige mathematische Behandlung aus Mangel an Angaben über die in 2 Phasen verlaufende Ionisation des  $\text{CuCl}_2$  sehr begrenzt ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1624—38. August. [28/4.] 1922. London, Univ.) BEHRLE.

Paul Pascal, *Magnetochemische Konstitutionsbestimmungen in der anorganischen Chemie. Die Säuren des Arsens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 457; C. 1922. III. 812.) Vf. bestimmte die magnetischen Suszeptibilitäten der verschiedenen Typen von As-Verbb. und berechnete nach dem Additivitätsprinzip die Suszeptibilitäten des As u. der O-haltigen As-Radikale. Die früher beschriebenen Regelmäßigkeiten wurden auch bei den As-Verbb. wiedergefunden; insbesondere bilden die Suszeptibilitäten von As, (AsO) und (AsO<sub>3</sub>) in den unvollständig gesätt. Derivv. eine arithmetische Reihe analog denen der Säuren des P und S. Dasselbe gilt zum Teil für die gesätt. Radikale, woraus sich, wie bei den früher untersuchten Verbb. Hinweise für die Formulierung derselben ergeben. Wie die übrigen Glieder der Familie besitzt auch das As, je nach dem Sättigungsgrade seiner Verbb. zwei verschiedene Atomsuszeptibilitäten, deren geringerer Wert der unvollständigen Sättigung entspricht. Die Suszeptibilität des fünfwertigen As entspricht genau der früher vom Vf. für das Element vorausgesagten. Das Zahlenmaterial ist tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1698—1700. 26/6.\* 1922.) KYR.

P. C. L. Thorne, *Kolloide Lösungen von Kohlenstoff in Wasser*. Literatur über die Darst. von Solen aus den amorphen Formen des C und aus Graphit; durch Zerstäubung im Lichtbogen, durch partielle Oxydation, durch Zerz. organischer Verbb. usw. Bei allen diesen handelt es sich nicht um reinen C, sondern die disperse Phase hat nur einen hohen C-Gehalt. Alle erfolgreichen Dispersionsmethoden schließen eine teilweise Oxydation des C ein, während scheinbar nur bei unvollständigen Zersetzungen von organischen Verbb. mit Freimachung von C

stabile Sole entstehen. (Kolloid-Ztschr. 31. 119—32. Sept. [10/6.] 1922. London, Sir JOHN CASS, Techn.Inst.)  
LIESENGANG.

**J. Holtmark**, *Über die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohle und Bor*. (Vgl. HUGHES Philos. Magazine [6.] 43. 145; C. 1922. I. 1003.) Elektronen von der Glühkathode, die aus Kohle oder W. bestand, wurden durch eine Spannung beschleunigt und trafen auf die Antikathode, die aus einem dünnen Stück Bogenlampenkohle, bezw. in den Borverss. aus einem spiralig gewickelten, mit Borpulver fest überzogenen Wolframdraht bestand. Die letztere Anordnung war getroffen, um das Borpulver im Vakuum in einfacher und zuverlässiger Weise ausglühen zu können. Die Elektronen erregen beim Auftreffen auf die Antikathode eine Röntgenstrahlung, die durch drei Drahtnetze zu einer mit einem Elektrometer verbundenen Auffangeplatte gelangt; dort löst sie lichtelektrische Elektronen ab. Wesentlich ist ein außerordentlich niedriger Gasdruck, sodaß keine Aufladung durch Diffusion von eventuell gebildeten positiven Ionen eintreten kann. Wenn zwischen Kathode und Antikathode eine wachsende Spannung angelegt wird, so wächst die lichtelektrische Aufladung. Die diesen Zusammenhang darstellenden Kurven zeigen wohldefinierte Knicke bei einer bestimmten Spannung, die durch das Einsetzen einer neuen charakteristischen Strahlung gedeutet wurde. Ihre Wellenlänge kann aus dem ERNSTEINSCHEN photoelektrischen Gesetz ermittelt werden. Deutliche Knicke finden sich in der Kohlekurve bei 285 Volt, in der Borcurve bei 145 Volt. Diese Zahlen, welche Wellenlängen von 43,3 Å bezw. 85,0 Å entsprechen, dürften mit der K Strahlung von C und B zusammenhängen. Die Knicke bei B sind schärfer als bei C, weil die Kohle möglicherweise noch Spuren von okkludiertem Gas enthielt. Mit Sicherheit läßt sich noch nicht sagen, ob die Knicke der K $\alpha$ -Strahlung oder der K-Absorptionskante entsprechen. Doch ist das erstere wahrscheinlicher. Aus theoretischen Gründen ist die Best. der entsprechenden Knicke bezw. Wellenlängen bei Li, Be, N und F wichtig. Derartige Unterss. hat Vf. in Angriff genommen. (Physikal. Ztschr. 23. 252—55. 15/6. [16/5.] 1922. Kristiania, Physikal. Inst. d. Univ.)  
BYK.

**Otto Lösenbeck**, *Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften des Kieselsäureisols*. Aus Wasserglas und HCl erhaltene, durch Dialyse gereinigte, kolloid gel. SiO<sub>2</sub> ist negativ geladen. Durch steigenden HCl-Zusatz wird sie entladen und dann positiv umgeladen. Der isoelektrische Punkt verschiedener Sole liegt bei um so höherem HCl-Gehalt, je größer die SiO<sub>2</sub>-Konz. ist. Wahrscheinlich saugen sich die SiO<sub>2</sub>-Teilchen wie ein Schwamm voll HCl. — Durch die SiO<sub>2</sub>-Teilchen wird die Leitfähigkeit von HCl erheblich herabgesetzt. Diese Herabsetzung erfolgt nicht momentan, sondern allmählich. (Kolloidchem. Beihefte 16. 27—46. 1/9. [3/1.] 1922. Halle.)  
LIESENGANG.

**Richard C. Tolman**, *Thermodynamische Behandlung der möglichen Bildung von Helium aus Wasserstoff*. Die thermodynamische Behandlung der Gleichung: 4H = He, liefert eine Gleichgewichtskonstante, die anzeigt, daß bei Temp. unter 1000000° und Drucken über 10<sup>-100</sup> Atm. H vollständig in He umgewandelt sein müßte. Hierzu stimmt nicht das V. von H und He unter den Bedingungen, wie sie auf Erde, Sonne und Sternen gegeben sind. Der Ausweg aus dem Dilemma, daß der He-Kern nicht aus H-Kernen und Elektronen gebildet ist, wird vom Vf. verworfen, der vielmehr 3 Erklärungsmöglichkeiten ins Auge faßt, 1. die B. von He aus H ist selbst bei 20000° außerordentlich langsam, 2. H besteht aus einer Mischung von Isotopen, deren eines das Mol. Gew. nahe der Einheit hat, u. 3. He wird in der Sonne und den Sternen durch eine sehr kurzweilige Strahlung zersetzt, die die Materie so durchdringt, daß ihre Stärke durch die Temp. des Sterns nicht bestimmt wird, wo die Zers. des He in H stattfindet. (Journ. Americ. Chem. Soc.



44. 1902—08. Sept. [15/5] 1922. Washington [D. C.], Fixed Nitrogen Research Labor.] BEHRLE.

P. Zeeman und H. W. J. Dik, *Über den Zusammenhang der Spektren von ionisiertem Kalium und Argon.* (Erste Mitteilung). Nach dem Verschiebungssatz von KOSSEL und SOMMERFELD (Physikal. Ber. 21. 240; C. 1919. III. 417) muß das Funkenspektrum des K aus sehr vielen Linien bestehen und dem Spektrum des Ar ähneln. Es wird in Tabellen eine Zusammenstellung der Funkenlinien des K von  $\lambda = 7699,4$  bis  $\lambda = 3062,6$  und eine Aufstellung der Argonlinien nach RYDBERG (Astroph. Journ. 6. 338. [1897]) und PAULSON (Physikal. Ztschr. 15. 831 C. 1914. II. 1381) gegeben. Argon kann 2 Typen von Spektren aussenden; das rote bei schwachen und das blaue bei starken Entladungen. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch das Funkenspektrum des K, welches sich auch durch ähnliche Gleichungen darstellen läßt. (Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 141—54. 29/4.\* 1922.) MARK.

Jaroslav Heyrovsky, *Die Konstitution der Aluminate.* Unterss. haben gezeigt, daß man in Lsgg. von Alkalien u. alkal. Erden beim allmählichen Sättigen mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  im Entstehungszustand, d. h. durch Einw. auf metallisches oder amalgamiertes Al, geringe Abweichung in Gefrierpunktniedrigungen und regelmäßigen Fall der Leitfähigkeit beobachten kann. In solchen verd., unter  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. bestehen nur einwertige Aluminationen. Mit kristallisiertem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sind solche Lsgg. zu etwa 50% hydralisiert mit naszierendem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu etwa 1—1,5%. Zweifellos findet hier die Rk.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}' \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4'$  statt. Hiernach ist  $\text{Al}(\text{OH})_3$  keine Säure, die eine Alkalilsg. durch ihre H-Ionen neutralisiert, sondern es bilden sich komplexe Anionen; es findet keine Neutralisation statt durch die Acidität, sondern durch die Affinität zu Hydroxylionen. Die Hydrolyse beruht danach auf der Unvollständigkeit der Komplexbildung und nicht auf der Schwäche einer Aluminiumsäure. Die komplexen Anionen wären demnach vom Typus  $\text{AlX}_4'$  und  $\text{AlX}_3''$ , die Möglichkeit eines Aluminations  $\text{Al}(\text{OH})_3'''$  in sehr konz. Lsgg. ist hiernach nicht ausgeschlossen, experimentell sind in verd. Lsgg. nur  $\text{Al}(\text{OH})_4'$ -Ionen festgestellt worden. (Chem. News 125 198—200. 6/10. [25/9.] 1922. Prag, Univ.) JUNG.

Hermann von Siemens und Herbert Zander, *Über die Darstellung von reinem Zirkonoxyd.* Brasilianische Zirkonerde (67,8%  $\text{ZrO}_2$ , 22,2%  $\text{SiO}_2$ , 8,7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) wurde in einem Alitrohr nach dem Verf. von WÖHLER (POGGENDORFFS Ann. d. Physik 48. 94) unter Zusatz von 25% Kohle im  $\text{Cl}_2$ -Strom bei 1000—1200° aufgeschlossen und das Gemisch der entweichenden Chloride in einer Schamottekammer aufgefangen. Es können bis zu 80% des Zr gewonnen werden, der Aufschluß bleibt aber immer unvollständig. Eine katalytische Beeinflussung des Aufschlusses durch Fe und Ti findet nicht statt. Dagegen scheint der physikalische Zustand der Erde eine gewisse Rolle zu spielen, da schwach geglühtes  $\text{ZrO}_2$ -Pulver sich leicht aufschließen läßt, während Pulver aus gesintertem Scherben nicht angegriffen wird. Das aus dem rohen Chloridgemisch durch Lösen in W. und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation gewonnene  $\text{ZrOCl}_2$  wäscht man am besten mit einer Mischung gleicher Voll. A. und konz. HCl oder man löscht die Chloride mit W. bis zur beendeten HCl-Abgabe und Hydratisierung und l. in h. Säure-A.-Gemisch, worauf beim Erkalten Krystallisation erfolgt. Durch Glühen an der Luft wird daraus reines  $\text{ZrO}_2$  gewonnen. (Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 2. 484—88. Oktober [1/3.] 1922. Berlin-Lichtenberg, Lab. von Gebr. SIEMENS & Co.) RICHTER.

E. Posnjak und H. E. Merwin, *Das System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .* Die Arbeit gibt die Gleichgewichtsbeziehungen im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  von 50—200° mit der Best. der Zuss. und Eigenschaften der festen Phasen wie auch der Zus. der Lsgg.

im Gleichgewicht mit den verschiedenen festen und dampfförmigen Phasen innerhalb des obigen Temperaturbereichs.

Zu den Verss. wurden gewöhnliches Ferrisulfat und basisches Ferrisulfat verwendet, die mit entsprechenden Mengen  $H_2SO_4$  und  $H_2O$  versetzt wurden. Die Rkk. fanden statt in halbgefüllten zugeschmolzenen Glasröhren, bei konstanter Temp. bis zur Erreichung des Gleichgewichts (bei höherer Temp. 7–10 Tage, bis  $50^\circ$  6–8 Wochen), welches meist durch das Auftreten gut definierter kristallinischer Körper festgestellt wurde. Um das Gleichgewicht nicht zu verschieben, wurde nach Beendigung der Rk. möglichst rasch (4–6 Min.) auf Zimmertemp. abgekühlt und die Fl. abgetrennt. Die fl. Phasen wurden analysiert, die Zus. der festen entweder mkr. durch Best. der Brechungsindices oder durch Analyse einer Probe mit oder ohne anhaftende Mutterlauge ermittelt. — Feste Phasen:  $Fe_2O_3$  (Hämatit und Turgit). —  $Fe_2O_3, H_2O$  (Goethit und Limonit),  $n_D$  2,14 eines synthetischen Prod. mkr. identisch mit einigen natürlichen Goethiten. Tabellen geben die Zuss. der Prodd. mehrerer Verss. und zeigen, daß die Tatsache, daß einige Limonit- und Goethitähnliche Präparate beträchtliche Mengen an Sulfat enthielten, wohl auf Adsorptionserscheinungen beruht. — Basische Ferrisulfate, alle von gelblicher Farbe mit demselben Lichtabsorptionstyp:  $3 Fe_2O_3, 4 SO_3, 9 H_2O$ , rhomboedrisch. —  $Fe_2O_3, 2 SO_3, H_2O$ , orthorhombisch. —  $Fe_2O_3, 2 SO_3, 5 H_2O$ , monoklin,  $a:b:c = 0,858:1:1,358$ . Stabil mit der gesätt. Lsg. nur unter ca.  $100^\circ$ . —  $2 Fe_2O_3, 5 SO_3, 17 H_2O$  (Copiapit), orthorhombisch,  $a:b:c = 0,81:1:?$  Mit der gesätt. Lsg. nur stabil unter ca.  $90^\circ$ . Der Gehalt an W. ist unsicher, vielleicht auch  $18 H_2O$ . — Normale Ferrisulfate:  $Fe_2O_3, 3 SO_3, 2$  Formen: rhomboedrisch und orthorhombisch. Bei der Darst. entstehen gewöhnlich beide, nehmen an der Luft langsam W. an. —  $Fe_2O_3, 6 SO_3, 6 H_2O$ , Hydrat des n. Ferrisulfats, monoklin, stabil mit der gesätt. Lsg. von ca.  $50$ – $150^\circ$ . —  $Fe_2O_3, 3 SO_3, 7 H_2O$ , monoklin, stabil unter ca.  $80^\circ$ . — Saure Ferrisulfate:  $Fe_2O_3, 4 SO_3, 3 H_2O$ , stabil von Zimmertemp. bis ca.  $140^\circ$ . —  $Fe_2O_3, 4 SO_3, 9 H_2O$  (Rhomboklas), orthorhombisch,  $a:b:c = 0,563:1:0,340$ . Stabil von gewöhnlicher Temp. bis ca.  $140^\circ$ .

Für das System  $Fe_2O_3$ - $SO_3$ - $H_2O$  werden die polybaren Isothermen bei  $200^\circ$ ,  $140^\circ$ ,  $110^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $50^\circ$  in Tafeln, sowie noch einige zwischenliegende Punkte gegeben. Beziehungen und Stabilitätsfelder der verschiedenen festen Phasen, sowie die Lage von Quadrupel- und Quintupelpunkten können aus einem dreidimensionalen Modell ersehen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1965–94. Sept. [26/6.] 1922. Washington [D. C.], Geophysical. Lab. der CARNEGIE-Inst.) BEHRLE.

V. Kohlschütter und H. Schödl, *Über die Struktur elektrolytisch abgeschiedenen Nickels*. (Vgl. KOHLSCHÜTTER u. VUILLEUMIER, Ztschr. f. Elektrochem. 24. 300; C. 1919. I. 129; vgl. auch STÄGER, Helv. chim. Acta 3. 584; C. 1921. I. 558.) Es wird die makroskopische u. mkr. Struktur von mit u. ohne Wechselstrom erzeugten Nickelndd. auf Pt- und Cu-Kathoden untersucht. Als Badfl. wurden verwendet: 1. n.  $NiCl_2$ , 0,01-n. HCl; 2. n.  $NiCl_2$ , n.  $NH_4Cl$ ; 3. gesätt. Lsg. von  $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$ ; 4. n.  $NiSO_4$ , 0,5%  $B(OH)_3$ ; 5. n.  $NiSO_4$ , 0,5%  $B(OH)_3$ , 14 g  $NaOOC \cdot CH_3$  pro Liter. Die Kathoden wurden bei einigen Verss. mit  $CO_2$  beladen. Die Ndd. wurden zum Teil metallographisch durch Ätzung u. mkr. Photographie der Querschliffe untersucht.

In  $H_2$ -entwickelnden Lsgg. und bei Wechselstromüberlagerung, wo die Kontraktionsfähigkeit der Nickelschichten sehr gering ist, wird sie durch Erzeugung von  $CO_2$ -Adsorptionsschichten erhöht. Sämtliche Nickelschichten sind aus kleinen Teilchen von 1,4–2,2  $\mu$  aufgebaut; die größeren finden sich meist bei Wechselstromndd. In Gleichstromschichten liegen die Teilchen wahrscheinlich etwas weiter auseinander (vgl. KOHLSCHÜTTER u. NÄGELI, Helv. chim. Acta 4. 45; C. 1921. I. 806). Vf. schließt aus diesen Ergebnissen, daß nicht eine spezifische Beziehung von  $H_2$  zum Ni, sondern das Bildungsmedium an der Kathode für die spontanen

Strukturänderungen der Nickelschichten bestimmend sind. Die Gashaut an der Kathode bewirkt eine gleichmäßige Verteilung der Nickelkerne und führt somit zu spiegelnden Schichten, eine Unterdrückung der Gashautbildung durch Wechselstrom liefert dagegen grobkörnige Ndd. Im Innern dickerer Nickelschichten ist kein Unterschied für die verschiedenen Abscheidungsarten festzustellen. Die kontraktometrisch verfolgbaren Strukturänderungen spielen sich demnach hauptsächlich in sehr dünnen Oberflächenschichten ab.

Die Gleichstromnnd. sind spröde und brüchig, die Wechselstromnnd. sehr biegsam, auch solche, die eine gewisse Kontraktionsfähigkeit zeigen. Biegsamkeit und Brüchigkeit scheinen demnach nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Kontraktionsfähigkeit zu stehen. Wahrscheinlich wird die Sprödigkeit durch  $H_2$  verursacht, der, vielleicht nur in sehr kleiner Menge, in die Ndd. mit eingeht. (Helv. chim. Acta 5. 490—512. [23/5.] 1922. Bern, Univ.) WOHL.

V. Kohlschütter und H. Schödl, *Über den Einfluß von Wechselstromüberlagerung auf das Abscheidungs- und Auflösungspotential des Nickels.* (Vgl. Helv. chim. Acta 5. 490; vorst. Ref.) Es wird untersucht, ob zwischen der strukturellen Beschaffenheit elektrolytischer Nickelndd. u. ihrem Abscheidungspotential ein direkter Zusammenhang besteht. Die Verss. werden unter den gleichen Bedingungen wie im vorst. Ref., also nicht bei Luftabschluß, ausgeführt: auf Festlegung der wahren Abscheidungspotentiale des Ni wird also kein Wert gelegt. Wegen der Parallelität der Erscheinungen wird auch der Einfluß von Wechselstrom auf die anodische Auflösung des Ni geprüft. Zwischen den Abscheidungen des Ni auf Pt- und Cu-Kathoden werden in keiner Hinsicht wesentliche Unterschiede gefunden. In einer n.  $NiCl_2$ , n.  $NH_4Cl$ -Lsg. findet mit zunehmender Stärke der Wechselstromüberlagerung anfänglich eine starke, später eine schwächere Abnahme der kathodischen Polarisation statt. Das Auflösungspotential wird in gleicher Weise, aber noch stärkerem Maße durch überlagerten Wechselstrom beeinflusst. Auch das nach vollendeter Auflösung des Ni sich einstellende Potential der Chlorentladung an glatter Platinelektrode wird durch Wechselstrom stark herabgesetzt. In einer n.  $NiSO_4$ , 0,5%  $B(OH)_3$ , 14 g/l  $NaOOCCH_3$ -Lsg. ist die kathodische Polarisation etwa die gleiche wie in der Chloridlsg., die Wrkg. des überlagerten Wechselstroms auf das Anodenpotential bedeutend schwächer. — Die Nickelndd. lösen sich unabhängig von Herstellungsbedingungen und Struktur bei dem praktisch gleichen Potential von 1,45—1,55 Volt auf.

Aus dem Vergleich der vorstehenden Arbeit mit dieser ergibt sich ein allgemeiner Parallelismus zwischen der Abnahme der Kontraktionsfähigkeit durch Wechselstromüberlagerung und der Herabsetzung des Abscheidungspotentials. Berücksichtigt man, daß auch bei früheren Verss. der Wechselstrom stets das Abscheidungspotential herabgedrückt hat, so folgt allerdings, besonders aus den Verss. mit  $CO_2$ -Adsorptionsschichten, daß die sichtbare Abscheidungsform und die Kontraktion doch nicht unmittelbar mit dem Bildungspotential zu verknüpfen sind.

Wahrscheinlich ist der Zusammenhang im Gebiete höherer als dem der indirekt durch die Kontraktion oder direkt metallographisch feststellbaren Dispersität zu suchen, nämlich demjenigen, in dem die erste Kernverteilung erfolgt. Ob der zweifellos maßgebende Einfluß des  $H_2$  auf Polarisation und Struktur für beide Fälle die gleiche Ursache hat, bleibt ungeklärt. (Helv. chim. Acta 5. 593—609. [29/5.] 1922. Bern, Univ.) WOHL.

Ang. Becker, *Über die Haltbarkeit von Radiumlösungen.* Vf. hat die (vgl. BECKER und JANNASCH, *Jahrb. Radioakt. u. Elektronik* 12. 1; C. 1915. II. 40) benutzten Normallsgg. von Ra im Vergleich mit der Pechblende untersucht. Die Messung erfolgte mit einem Emanometer neuer Form, dessen Beschreibung noch erfolgt. Es ergab sich die Unveränderlichkeit der Lsgg. für eine Zeitdauer von

8 Jahren bis auf mindestens 1%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 143–52. 18/10. [25/7.] 1922. Heidelberg, Univ.) JUNG.

**Jean G. Popesco**, *Über die Änderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers in Gasen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1474; C. 1921. III. 1069.) Die früheren Unters. wurden in  $H_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$  fortgesetzt. Als methodische Verbesserung ist zu erwähnen, daß, den raschen Veränderungen der Oberflächenspannung zu Beginn des Vers. Rechnung tragend, eine kinematographische Vorrichtung zur Aufnahme des Hg-Meniskus verwendet wurde, die Aufnahmen bereits 5 sec. nach Herstellung der Oberfläche ermöglichte. Die tabellarisch zusammengestellten Beobachtungsergebnisse zeigen ungefähr gleiche Abnahme der Oberflächenspannung in fast allen untersuchten Gasen im Laufe von 24 Stdn. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 148–49. 17/7.\* 1922.) KYROPOULOS.

**Jean G. Popesco**, *Über die Beziehung zwischen den lichtelektrischen Erscheinungen und der Oberflächenspannung des Quecksilbers.* Unter Annahme des Bestehens einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche eines isolierten Leiters im Vakuum, definiert FRENKEL (Philos. Magazine [6.] 33. 297; C. 1917. II. 352) die Oberflächenspannung als die Energie der Flächeneinheit der negativen Elektronenschicht, sodaß jede Änderung der Energie dieser Schicht auch eine Änderung der Oberflächenspannung bedingen müßte. Vf. hat nach einer Anordnung von KLAGES (Ann. d. Physik [4.] 31. 343) bei verschiedenen Potentialen lichtelektrische Ströme von einer Hg-Oberfläche erzeugt und die Änderungen der Oberflächenspannung einer Hg-Kuppe durch photographische Messung ihrer Höhe verfolgt, woraus sich die jeweilige Oberflächenspannung berechnen läßt. Die Ergebnisse weisen auf eine Beziehung zwischen lichtelektrischem Effekt und Oberflächenspannung hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 259–61. 31/7. [24/7.\*] 1922.) KYROPOULOS.

**J. C. McLennan, D. S. Ainslie und F. M. Cale**, *Über die Absorption von  $\lambda$  5460,97 Å. durch leuchtenden Hg-Dampf.* (Vgl. McLENNAN und SHAVEE, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 100. 200; C. 1922. I. 1134) Anregung zur vorliegenden Unters. bot der bekannte Befund, daß die Struktur dieser Linie bei Anwendung sehr starker Ströme in der als Lichtquelle dienenden Hg-Bogenlampe tiefgreifende Veränderungen gegenüber ihrem Bau bei Benutzung schwacher Ströme aufweist. Zu den Unters. diente vornehmlich eine eigens konstruierte Hg-Lampe, die in einem längeren Glasrohr bestand, welches 8 Hg-Elektroden in gleichen Abständen enthielt, die verschieden gruppiert, die gleichzeitige Einschaltung zweier Lichtquellen ermöglichten, deren Emission bei Hintereinanderschaltung untersucht werden konnte. Zunächst nahmen Vf. das Emissionsspektrum der einfachen Lampe nochmals auf, speziell der Linie  $\lambda$  5460,97 und bestätigten die bekannte Konst. dieser Linie mit einer Hauptkomponente und beiderseits 6 Satelliten. Die Absorptionsverss. in eingangs erwähnter Weise angestellt, stützten die Auffassung der Vf., die die abnormen Erscheinungen der Umkehrung der Hauptkomponente durch Absorption nebst Verbreiterung und Verstärkung der Satelliten durch Druck- und Temperatursteigerung in der Lampe zuschrieben. Unter den Bedingungen für stärkste Absorption wurden die Hauptlinie und die Satelliten + 1 und - 1 ( $\Delta\lambda = + 0,0086$  und  $\Delta\lambda = - 0,0087$  Å.) nicht die übrigen, absorbiert. Diese Befunde konnten durch Unters. im magnetischen Feld bestätigt werden, die namentlich auch die einwandfreie Identifikation der Satelliten + 2 und - 2 ermöglichten. Die Vf. erwägen als Ursache dieser abnormen Absorptionsverhältnisse die Zugehörigkeit der Satelliten + 1 und - 1 zu den Isotopen mit den At.-Geww. 198 und 202. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 102. 33–45. 2/10. [17/6.] 1922. Toronto, Univ.) KYR.

**H. Freundlich und E. Loening**, *Das Verhalten des Carey Lea'schen Silbersols gegen Elektrolyte und hydrophile Kolloide.* Gummi arabicum und Saponin wirken

auf das *Ag-Sol* in jeder Konz. als Schutzkolloid. Wenn die so geschützten Sole gegen dreiwertige Kationen widerstandsfähiger sind als gegen zwei- und einwertige, so erklärt sich dies daraus, daß die viel kleineren Fällungskonz. der ersteren das Schutzkolloid weniger gut verdrängen können. — Gelatine und Casein wirken in kleinen Konz. koagulierend oder für eine Elektrolytkoagulation sensibilisierend. Wahrscheinlich ist dies eine Wrkg. der kolloiden Kationen. — Das mit größeren Mengen von Gelatine oder Casein geschützte *Ag-Ion* ist wie vorher negativ geladen. Wahrscheinlich richten die amphoterer Ionen der Gelatine ihre positiven Enden den Silberteilen zu; die negativen ragen in die Lsg. (Kolloidchem. Beihefte 16. 1—26. 1/9. 1922. [28/11. 1921.] Dablem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem.)

LIESEGANG.

**Rudolf Schenck** (mit **Albert Imker**), *Über den Germaniumwasserstoff*. Das Ge wurde durch einen Argyroditaufschluß nach WINKLER (Journ. f. prakt. Ch. 34. 177; C. 86. 771) gewonnen und das freie Metall mit Mg legiert. In einem STOCKSchen App. ließ man  $H_2SO_4$  auf die Legierung tropfen und kondensierte das entwickelte Gas mit f. Luft, wobei sich das  $GeH_4$  in weißen Krystallen abschied. Die Einheitlichkeit der Substanz wurde durch Tensionsbest. sichergestellt. F. —165;  $Kp_{-767}$  —126°. Die Tensionsmessungen nach STOCK ergaben:

Temp. . . .	—164°	—163°	—162,5°	—161°	—160°	—158°	—155°
Druck in mm	3	7	9	12	20	30	50
Temp. . . .	—152°	—150°	—147,5°	—144°	—142°	—140°	—137°
Druck in mm	87	110	145	205	245	285	355
Temp. . . .	—135°	—130°	—129°	—128°	—127°	—125°	
Druck in mm	410	575	620	660	715	757	

3 nach REGNAULT ausgeführte Bestst. des Mol.-Gew. ergaben 78,06, 76,34 und 76,38 (n. 76,50). Außerdem wurde noch eine exakte Gasanalyse ausgeführt.  $GeH_4$  zerfällt schon langsam bei n. Temp., schnell bei höherer in seine Komponenten unter B. eines Ge-Spiegels. Dieser unterscheidet sich vom As-Spiegel durch seine Nichtflüchtigkeit; bei Berührung mit Natriumhypochlorit verschwindet er erst nach mehreren Tagen. Konz.  $HNO_3$  führt Ge in weißes  $GeO_2$  über, welches mit  $H_2S$  in HCl-Lsg. zu weißem  $GeS_2$  umgesetzt wird.  $GeS_2$  ist l. in  $(NH_4)_2HS$ . Konz.  $AgNO_3$ -Lsg. bildet mit  $GeH_4$  eine zunächst graue, später grauschwarze Verb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. ([4] 3.) 569—75. 15/9. [21/6.\*] 1922. Münster, Chem. Inst. der Univ.)

LANGER.

**L. M. Dennis**, *Germanium*. Das von PAPISH (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 262—64; C. 1922. III. 958) ausgearbeitete Verf. wurde verlassen u. zur Trennung von Zn und Ge ein Kolonnenapp. nach JOHNSON (Photographie ist beigegefügt) verwandt. Das Rohprod. wurde in konz. HCl gel. und in der Kolonne zweimal im Cl-Strom dest. Das mit Cl gesätt., HCl, W. u.  $GeCl_4$  enthaltende Destillat wurde mit dem gleichen Vol. konz. HCl versetzt und durch einen gewöhnlichen Kühler hindurchdest. In der eisegekühlten Vorlage sammelte sich das  $GeCl_4$ , hydrolysierte sich zum Teil sofort, quantitativ beim Erwärmen auf Zimmertemp. Das  $GeO_2$  wurde abfiltriert und HCl-frei gewaschen. Ausbeute 99%. Aus  $GeO_2$  wurde das Metall durch Erhitzen im  $H_2$ -Strome und Umschmelzen unter NaCl gewonnen. Aus dem freien Metall hat F. E. HANCE (Chem. News 124. 66—69; C. 1922. I. 1359) die Tetrachlor-, -brom- und -jodderiv. gewonnen:

	Kp.	F.	D.	
$GeCl_4$ . . . . .	farblos	86,5°	—49,5°	1,874
$GeBr_4$ . . . . .	„	185,9°	26,1°	3,131
$GeJ_4$ . . . . .	blutrot	dissoziiert	144,0°	4,322

Leitete man  $GeJ_4$  über h. Ge, so setzten sich hinter dem Metall hellgelbe,

weniger flüchtige Krystalle ab, die als  $\text{GeJ}_2$  bestimmt wurden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. [4. 3.] 565—68. 15/9. [21/6.\*] 1922. Ithaka [N. Y.], CORNELL Univ.) LA.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur des Silbermolybdats*. Nach den allgemeinen Methoden, die sich auf den Ergebnissen der Theorie der Raumgruppen aufbauen, und mit Hilfe der Daten aus Reflexionsspektren und LAUE-Photographien wird ermittelt, daß Silbermolybdat,  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , dieselbe Krystallform wie die Spinelle und Magnetit hat. Die Seitenlänge des Einheitswürfels, der 8 Moleküle enthält, ist 9,26 Å, der Parameter, der die Lage der Sauerstoffatome anzeigt, ist dicht bei  $\frac{2}{3}$ . Einzelheiten über Ergebnisse und Methoden sind im Original einzusehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1994—98. Sept. [27/6.] 1922. Pasadena [Californien], California Inst. of Techn.)  
BEHRLE.

J. A. Anderson, *Über die Verteilung der spektralen Energie bei der Explosion dünner Drähte und über die Undurchsichtigkeit der dabei erhaltenen Metaldämpfe*. Die durch Leitern hochgespannter Ströme durch feine Drähte von *Cu, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Mo, Fe* und *Ni* erzeugte Explosion wird mittels eines Quarzspektrographen untersucht. Dünne Dampfschichten aller genannten Metalle gaben kontinuierliche Spektren von nahezu gleicher Intensität. — Eisendämpfe von 4 cm Dicke erwiesen sich als vollkommen undurchsichtig. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 231—32. Juli [Mai] 1922. Mount Wilson Observatory CARNEGIE-Inst. of Washington.)  
BREHMER.

Gerald L. Wendt und Clarence E. Irion, *Experimentalversuche zur Zersetzung von Wolfram bei hohen Temperaturen*. Die neuerlichen Erfolge der Atomzers. bei Verwendung hoher Energiekonz. im Verein mit der astronomischen Feststellung, daß die Schwermetalle auf den h. Sternen nicht vorkommen, gaben Veranlassung, die Zers. von *W* bei Temp. über 20 000° zu untersuchen. Wolframdrähte von 0,035 mm Durchmesser, ca. 4 cm Länge und 0,5 bis 0,7 mg Gewicht wurden nach der Methode von ANDERSON (Astrophys. Journ. 51. 37—48. [1920.]; vgl. auch vorst. Ref.), über die Einzelheiten im Original nachzulesen sind, in einer starken Glas- kugel bei 30 000 Volt zur Explosion gebracht. Diese Operation wurde einmal im äußerst erreichbaren Vakuum vorgenommen, wobei nach der Explosion die unverkennbare starke gelbe Linie des *He* auftrat, während anscheinend  $\text{H}_2$  und Neon fehlten, und dann auch in  $\text{CO}_2$ , wobei aus Drähten vom Gewicht im Mittel 0,713 mg von KOH nicht absorbiertes Gas im Betrag von im Mittel 1,01 ccm erhalten wurde (bei vollständiger Überführung in *He* wären rund 4 ccm zu erwarten). Eine zur Analyse bestimmte Probe des Gases von 20 ccm ging verloren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1887—94. Sept. [8/5.] 1922. Chicago [Illinois], Kent Chem. Lab. der Univ.)  
BEHRLE.

Edgar F. Smith, *Die Natriumwolframate*. Teil I. Vñ. gibt zunächst eine geschichtliche Übersicht über die Literatur der sehr komplexen Natriumwolframate. Dann gibt er für das von GIBBS (Amer. Chem. Journ. 1. 218) und FORCHER (Journ. f. prakt. Ch. 86. 240 [1862]) dargestellte Salz  $4\text{Na}_2\text{O}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $23\text{H}_2\text{O}$ , in der Arbeit kurz 4:10-Salz genannt, eine verbesserte Herstellungsmethode: Zu 100 g n. Na-Wolframat,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , gel. in 100 ccm W., wird langsam Ameisensäure bis zur ausgesprochen sauren Rk. gegeben, worauf nach 24 Stdn. eine ausgiebige Ausbeute erscheint. Das 4:10-Salz krystallisiert monoklin, D. 4,3, F. 680,8°, 19 Teile werden bei Zimmertemp. gel. von 100 Teilen W. Es ist als saures Salz anzusprechen, was durch Best. seiner Acidität mittels Titration und durch Leitfähigkeitsvers. während der Neutralisation dargetan wurde, und stellt einen gut definierten Typ der Na-Wolframate dar. Da es beim Trocknen bei 100° nur 17 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, muß es 6 Mol. Konstitutionswasser enthalten, was zur Formulierung  $4\text{Na}_2\text{O}$ ,  $4\text{WO}_3$ ,  $6\text{WO}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  (im Original fehlerhaft  $4\text{Na}_2\text{O}$ ,  $4\text{WO}_3$ ,  $6\text{Na}_2\text{O}$ ,  $6\text{WO}_3$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ , d. Ref.) führt. Mit den meisten Schwermetallsalzen gibt es weiße Ndd., ebenso mit

Benzidinhydrochlorid, während Naphthylaminhydrochlorid einen fleischfarbenen, unl. in k. W., fällt. Aus sd. W. wurden folgende Derivv. erhalten und analysiert:  $4\text{CaO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $25\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{BaO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $22\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{SrO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $26\text{H}_2\text{O}$ ;  $4\text{NiO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $34\text{H}_2\text{O}$  (grünlichweiß),  $4\text{CoO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $35\text{H}_2\text{O}$  (rosa) und  $4\text{MnO}$ ,  $10\text{WO}_3$ ,  $30\text{H}_2\text{O}$  (weiß). — Das 1:4-Salz entsteht bei den meisten Darstst. im Gemisch mit dem 5:12-Salz, dem *Natriumparawolframat*,  $5\text{Na}_2\text{O}$ ,  $12\text{WO}_3$ ,  $28\text{H}_2\text{O}$ , das in seiner Eigenschaft als saures Salz und im Hinblick auf die Tatsache, daß es beim Trocknen bei  $100^\circ$  bis zu konstantem Gewicht 11% des Wassergehalts = 21 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert, formuliert werden kann als  $(5\text{Na}_2\text{O}, 5\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}, 7\text{WO}_3) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ . F.  $705,8^\circ$ . — Das *Natriummetawolframat*,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $4\text{WO}_3$ ,  $10\text{H}_2\text{O}$  vom F.  $706,6^\circ$  verliert bei  $100^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , was die Formel  $\text{Na}_2\text{O}, \text{WO}_3, 3\text{H}_2\text{O}, 3\text{WO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  rechtfertigt. Das *Bariummetawolframat*,  $\text{BaO}$ ,  $4\text{WO}_3$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$  verliert bei  $100^\circ$  ebenfalls 6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . — Vf. bestimmte noch beim *n-Natriumwolframat*,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  den F. zu  $765^\circ$  und beim 9:22-Salz,  $9\text{Na}_2\text{O}$ ,  $22\text{WO}_3$ ,  $51\text{H}_2\text{O}$  den F. zu  $683,3^\circ$ . Letzteres faßt er als Gemisch der 4:10- und 5:12-Salze auf. — Das *Natriumdiwolframat*,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $2\text{WO}_3$ ;  $6\text{H}_2\text{O}$  und ein Salz der Zus.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3\text{WO}_3$ , beide von LEFORT (Ann. chim. phys. [5.] 9. 97 [1876]) scheinen nicht zu existieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2027—36. Sept. [2/6.] 1922. Philadelphia, JOHN HARRISON Lab., Univ. of Pennsylvania.)

BEHRLE.

H. Lachs und Stephanie Goldberg, *Einfluß der Temperatur auf die Koagulation des kolloiden Goldes*. Die Forderungen der VON SMOLUCHOWSKISCHEN Koagulationstheorie werden bestätigt an Unterss. über die Einw. der Temp. auf die Koagulation des Goldsols. Die Empfindlichkeit gegen Änderungen der Temp. ist hierbei bedeutend kleiner als bei chemischen Rkk. (Kolloid-Ztschr. 31. 116—19. Sept. [6/7.] 1922. Warschau, Radiol. Lab.)

LIESEGGANG.

G. Gire, *Über die Dissoziation des Chloroplatinats des Bariums*. Vf. hat die Dissoziationsdrucke des Ba-Chloroplatinats bei verschiedenen Temp. zwischen  $428^\circ$  und  $665^\circ$  gemessen und aus einigen Messungen die Koeffizienten der Dampfdruckformel bestimmt, die für das ganze untersuchte Gebiet die Drucke gut wiedergibt. Aus dem Vergleich der Dissoziationskurve mit denen anderer, gleichartiger Systeme und der Näherungsbeziehung  $T/T' = Q/Q'$  ( $T, T'$  absol. Temp., bei denen die verglichenen Systeme gleichen Dissoziationsdruck haben;  $Q$  und  $Q'$  molekulare Reaktionswärmen der Gasbindung) berechnet Vf. diese Reaktionswärme für das Ba-Chloroplatinat im Mittel zu  $31,03$  cal. für  $675^\circ$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1700—03. 26/6.\* 1922.)

KYROPOULOS.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Horton Sheldon und Paul H. Geiger, *Erzeugung einer EK. im geschlossenen Stromkreis durch Lichteinwirkung auf Argentit*. Krystalle von Argentit ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) wurden an ein sehr empfindliches Galvanometer kurz geschlossen u. mit Licht verschiedener Intensität möglichst unter Ausschluß anderer auf das Galvanometer einwirkender Faktoren beleuchtet. Als negativer Pol erwies sich dabei das beleuchtete Ende des Krystalls. Der Haupteffect wurde durch sichtbare Strahlen hervorgerufen, Licht von größerer Wellenlänge übte geringere Wrkg. aus. Der maximale Galvanometerausschlag wurde bei gleichbleibender Beleuchtungsstärke nach ca. 13 Sekunden erreicht. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 161—62. Juli [12/5.] 1922. Univ. of Michigan.)

BREHMER.

F. Henrich, *Über ein neues Mineral, das seltene Erden als Hauptbestandteil enthält*. (Unter Mitwirkung von G. Hiller.) Im Amberg-Auerbacher Eisenerzrevier in der bayrischen Oberpfalz kommt in weißen, verfilzten, kugligen Gebilden sowie in sternförmig radialstrahligen Nadeln auf Brauneisenstein ein Mineral vor, das LAUBMANN zuerst in den Münchener Sammlungen aufgefunden und WEIN-

SCHENKIT genannt hat. Es ist in der Hauptsache ein wasserhaltiges Phosphat der Yttererden. Im Gegensatz zum Wavellit, dem entsprechenden Al-Phosphat ist es ll. in verd. Mineralsäuren, nicht aber in Alkalien und ist frei von Fluor. Oxyde 52,47%,  $P_2O_5$  30,2%,  $H_2O$  16,42%, entsprechend  $R^{III}PO_4 \cdot 2H_2O$ . Das mittlere At.-Gew. der Erden 101,9. Eine Durchmusterung anderer Mineralien des genannten Gebietes ergab nur noch in einem Falle einen Gehalt an seltenen Erden, nämlich in einem Wavellitähnlichen Mineral, das LAUBMANN *Pseudowavellit* genannt hat. Es enthält neben  $Al_2O_3$  als Hauptbestandteil 2–3% seltene Erden, 13% CaO und 1% BaO + SrO. — Um Aufschluß über die Zus. des Erdgemisches zu erhalten, wurde dasselbe nach mehrfacher Umfällung mit Oxalsäure einer fraktionierten Aufarbeitung mit  $NH_3$  unterworfen. Hierfür standen 15–18 g Oxyde zur Verfügung, die in 13 Fraktionen die mittleren At.-Geww. 101,7, 115,4, 102,3, 96,8, 94,2, 93,4, 92,9, 97,9 ergaben, also das übliche Bild bei der Trennung eines hauptsächlich aus Erbinerden und Yttererde bestehenden Gemisches. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3013–21. 14/10. [15/8.] 1922. Erlangen, Univ.) MEYER.

George D. Hubbard, *Kolloide in geologischen Problemen*. Manche Mineralien waren in ihrem Entstehungszustand gallertförmig und wurden erst später kristallin. So die  $SiO_2$  der Achate, in welchen durch rhythmische Niederschlagsbildung die Bänderungen entstanden, ferner Limonit und Manganoxyde. — Einige Bauxite entstanden dadurch, daß  $Al(OH)_3$  als Sol wanderte und lokal durch entgegengesetzt geladene Elektrolyte gefüllt wurde. Die oolitische und pisolitische Struktur einiger Bauxite entstand dadurch, daß sich durch stufenweisen Zutritt von weiterem Material Schalen übereinander legten. — Es sind Verss. gemacht worden, aus der Dicke der Tonschichten in ehemaligen Meeresböden Schlüsse zu ziehen auf die Dauer dieses Absatzes, andererseits auf die früheren Salzkonz. der Ozeane. — Höchst fein verteilte Tonsubstanz kann Zementierungen bedingen. — Die Adsorption ist von Bedeutung bei der Färbung der Mineralien; ferner bei der Flotation der zerkleinerten Erze. — Der kolloide Zustand spielt eine große Rolle bei der Plastizität der Tone und bei den Vorgängen im Ackerboden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [VI] 4. 95–110. Aug. 1922. Oberlin [Ohio], Oberlin-College. Dep. of Geol.) LIES.

Graham John Mitchell, *Antimon im südwestlichen Arkansas*. Besprechung der geographischen und geologischen Verhältnisse des V. von Sb in Sevier County (Ark.). (Engin. Mining Journ.-Press 114. 455–56. 9/9. 1922.) DITZ.

Eduardo Suárez Murias, *Mineralvorkommen auf der Insel Cuba*. Mitteilungen über das V. von Fe-, Mn-, Cr- und Cu-Erzen, von Pyrit, Pb, Ag, Au, ferner von Asphalt u. über die Aussichten für die Erschließung von Erdölv. (Engin. Mining Journ.-Press 114. 197–98. 29/7. 1922.) DITZ.

F. Henrich, *Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen*. (II. Mitteilung). (Unter Mitwirkung von G. Prell.) (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1940; C. 1920. IV. 731.) Vf. gibt zunächst einige Vereinfachungen und Ergänzungen zu seiner Methodik der Gasentnahme, durch die es möglich ist, das zu entnehmende Gas direkt in die Vorratsgefäße zu befördern und dann, ohne es nochmals mit W. in Berührung zu bringen, der Analyse zuzuführen. Er hat dann noch einmal das Gasgemisch aus dem Glaswiesenbrunnen bei Leupoldsdorf im Fichtelgebirge untersucht und das frühere Ergebnis, daß es sich um atmosphärische Luft handelt, die einen Teil ihres O-Gehaltes verloren hat, bestätigt gefunden. Die Gase der einige 100 Meter höher gelegenen Hüttelwiesenquelle, die auch nur die Bestandteile der Luft enthalten, zeigen mit 18,8 Vol.-% ebenfalls einen, wenn auch geringeren Verlust an O. Eine dritte Quelle dieser Art ist der Fuchsbrunnen bei Fichtelberg, dessen Gase 18,2% O, 81,8% N und Edelgase 1,1% enthalten. Unter letzteren ließen sich nur Argon und Neon nachweisen.



Das Gas erwies sich als stark radioaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3021—25. 14/10. [15/8.] 1922. Erlangen, Univ.)

MEYER.

F. Henrich, *Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen.* (III. Mitteilung.) (Unter Mitwirkung von G. Prell.) (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat die brennbaren Gase, die aus den Tümpeln auf der Luisenburg bei Wunsiedel und Alexanderbad im Fichtelgebirge beim Einstechen entweichen, untersucht. Alle Proben enthielten Spuren  $H_2S$  und  $CO_2$ , von unmeßbaren Mengen bis zu 3%, ferner geringe Mengen  $O_3$ . Die Hauptbestandteile sind  $CH_4$ , 30 bis 56%, und  $N$  40—68%, einschließlich *Edelgase*. Da die Best. des Methans nach dem üblichen technisch-gasanalytischen Verf. sich als nicht genügend zuverlässig erwies, so wurde es über einer langen Schicht von  $CuO$  verbrannt.  $H_2S$ ,  $CO_2$  und  $CH_4$  entstammen der Einw. von Bakterien auf den Bodenschlamm, der auf einer geeigneten Nährfl. ein Gasgemisch von 16,47%  $CO_2$  + Spuren  $H_2S$ , 2,21%  $O_2$ , 56,93%  $CH_4$  und einen unabsorbierbaren Rest von 24,39% entwickelte. Reinkulturverss. ergaben eine Stäbchenform, die vielleicht mit *Bac. methanigenes* identisch ist. Der unabsorbierbare Rest zeigt einen Edelgasgehalt von 1,9%, also mehr als in Luft enthalten ist. Vielleicht fand eine Assimilation eines Teiles des  $N$  durch Bakterien statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3026—30. 14/10. [15/8.] 1922. Erlangen, Univ.)

MEYER.

R. Nasini und C. Porlezza, *Analysen und chemisch-physikalische Untersuchung des warmen Kohlensäure-Schwefel-Borsäurebales von Saturnia.* Vff. haben das W. der Therme von Saturnia physikalisch und chemisch untersucht und die wahrscheinliche qualitative und quantitative Zus. des Badewassers aufgestellt. — Das W. hat eine Temp. von 37,5°; es ist hellgrün u. abends blau; ein untergetauchter Glasballon zeigt grünblaue Reflexe. Die Färbung rührt von kolloidalem S her, der äußerst fein verteilt ist; seine Ggw. wird durch das TYNDALL-Phänomen bewiesen; auch wird das Bad nach dem Abkühlen milchig. — Vff. erhielten folgende Werte:  $D_{25}^{15}$  1,0025; Gefrierpunkt  $-0,09^\circ$ ; osmotischer Druck 1,085 Atmosphären; osmotische Konz. 49,180 Millimole in 1 l; elektrische Leitfähigkeit bei 25° 0,003106; mittlerer Dissoziationsgrad 0,56 aus dem Gefrierpunkt, 0,54 aus der elektrischen Leitfähigkeit; Radioaktivität 0,204 MACHE-Einheiten in 1 l; zeitliche Radioaktivität 1864,8  $\frac{mg}{Minute}$   $RaBr_2$ ; fester Rückstand nach dem Trocknen bei 180° 2,8240 g, berechnet

aus der elektrischen Leitfähigkeit 2,70 g; Gasgehalt in 1 l bei 37,5° 171,50 ccm  $CO_2$ , 5,25 ccm  $H_2S$ , 14,30 ccm  $N$  und seltene Gase,  $0,567 \cdot 10^{-10}$  ccm Radiumemanation. Die freie  $CO_2$  und den freien  $H_2S$  haben Vff. nach der Methode von AUERBACH bestimmt, den gel.  $H_2S$  jodometrisch im „Sulphydrometer“ von DU PASQUIER: 0,01132 g in 1 l. — Ferner haben sie die wahre u. mutmaßliche Konz., die Leitfähigkeitsfaktoren (Beweglichkeit), den Dissoziationsgrad, die Verteilung von Ionen und Molekülen und die spezifische Leitfähigkeit der gel. Substanzen untersucht u. in zahlreichen Tabellen dargestellt, wobei die Gesamtsumme der Millimole u. der spezifischen Leitfähigkeiten mit den auf anderem Wege erhaltenen Werten gut übereinstimmt. Sie halten nach alledem folgende Zus. für wahrscheinlich (g im l):  $Na^+$  0,06523,  $NH_4^+$  0,03139,  $Ca^{++}$  0,28783,  $Mg^{++}$  0,07296,  $Cl^-$  0,06436,  $J^-$  0,000053,  $SO_4^{--}$  0,80555,  $HCO_3^-$  0,38423,  $HS^-$  0,00195,  $NaCl$  0,000208,  $Na_2SO_4$  0,021960,  $NaHCO_3$  0,007353,  $NaHS$  0,000044,  $NH_4Cl$  0,000076,  $(NH_4)_2SO_4$  0,008150,  $(NH_4)HCO_3$  0,002760,  $(NH_4)HS$  0,000011,  $CaCl_2$  0,006538,  $CaSO_4$  0,698654,  $Ca(HCO_3)_2$  0,235526,  $Ca(HS)_2$  0,001393,  $MgCl_2$  0,001870,  $MgSO_4$  0,205850,  $Mg(HCO_3)_2$  0,070849,  $Mg(HS)_2$  0,000395,  $SiO_2$  0,02300,  $CO_2$  0,33902,  $H_2S$  0,00808,  $H_2BO_3$  0,10170,  $K$  und  $Li$  spurenweise. (Gazz. chim. ital. 52. I. 115—24. Februar 1922. [Sept. 1920.] Pisa, Kgl. Univ. Chem. Lab.)

DEHN.

## D. Organische Chemie.

Heinrich Goldschmidt, Einar Storm und Odd Hassel, *Über die Reduktion von Nitrokörpern mit Zinnchlorür*. III. Mitt. (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 56. 1; C. 1906. II. 1056.) Bei der Red. von Nitrokörpern mit *Zinnchlorür und HCl* kann ein Teil der Säure durch Metallchloride ersetzt werden, ohne daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert. Eine Ausnahme macht  $\text{CdCl}_2$ ; es ist ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was wohl auf seine geringe Ionisation zurückzuführen ist. — Auch bei der Red. mit  $\text{SnBr}_2$  und  $\text{HBr}$  kann die Säure durch Metallbromide ersetzt werden.  $\text{CdBr}_2$  bewirkt eine Verlangsamung der Red., was auf die B. von Komplexsalzen zurückzuführen ist. — Zusätze von starken Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit nur wenig, meist wird sie etwas herabgesetzt. Beim *m-Nitranilin* ist diese Verzögerung viel größer als bei der *m-Nitrobenzolsulfosäure* u. der *o-Nitrobenzoesäure*, was wahrscheinlich auf der B. von  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3\text{SO}_4^-$ -Ionen beruht. — Die Red. mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ohne Zusatz von  $\text{HCl}$  verläuft sehr langsam. Vf. nehmen an, daß nur die Ionen  $\text{SnCl}_2'$  bzw.  $\text{SnSO}_4\text{Cl}'$  und  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Cl}'$  von ausschlaggebender Bedeutung für die Reduktionsgeschwindigkeit sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 197—207. 17/3. [Januar.] 1922. Kristiania, Univ.) OHLE.

Hortense van Risseghem, *Darstellung und Untersuchung des 3-Methylpentens-3*.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Methyläthylcarbinol wird mit p-Toluolsulfosäure in 93% Ausbeute *3-Methylpenten-3* gewonnen, das auch kürzlich von PARISELLE und SIMON (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 86; C. 1922. I. 493) analog mit  $\text{ZnCl}_2$  erhalten wurde. Es wird versucht, das bei der Darst. erhaltene Prod. vom Kp. 63—72° durch Fraktionierung in die Isomeren zu zerlegen. Nach 14maliger Rektifikation mit einem Aufsatz nach CRISMER gelingt es, 3 Hauptfraktionen vom Kp. 65,1—65,7°; 67,2—67,8°; 69,9—70,2° zu erhalten. Bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Eg. gibt die erste und letzte Fraktion *Methyläthylketon*, die Mittelfraktion gibt daneben ein Prod. von höherem Kp., das nicht charakterisiert werden konnte. Die den ersten und letzten Fraktionen entsprechenden Hexene stellen die beiden *Stereoisomeren des 3-Methylpentens-3*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  dar. — Verss. zur Isomerisation: Br ist ohne Einfluß. Verd. wss.  $\text{HCl}$ -Lsg. isomerisiert das niedrig sd. Hexen; das höher sd. ist stabil. — Freiwillige Oxydation der Hexene: Am Schlusse der Rektifikation trat bei der Fraktion 66,1—67,1° plötzliches Schäumen auf. Die Fl. nahm stechenden Geruch an, sd. nun von 67—138°. Es war Oxydation zu Peroxyden und Aldehyden eingetreten, wie sich aus der Rk. mit Jodkaliumstärke und fuchsinschweflicher Säure ergab. Auch die übrigen Destillationsrückstände ergaben bei erneuter Dest. eine Fraktion 70—72,5°, die die gleichen Rkk. gab. Nach 2monatiger Aufbewahrung im Eisschrank ergab die Fraktion 65,1—65,7° die Aldehydrk. und die Fraktion 69,9—70,2° die Peroxydrk. Auch bei 2 anderen vom Vf. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 8; C. 1921. III. 401) beschriebenen Hexenen, dem *2-Methylpenten-3* und dem *2-Methylpenten-2*, seit 2 Jahren im Eisschrank verwahrt, konnte diese Selbstoxydation nachgewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 213—22. Juli [21/6.] 1922. Brüssel, Univ.) SIELISCH.

J. E. Zanetti, J. R. Suydam jr. und M. Offner, *Die Bildung von Butadien aus Äthylen*. In einer im Original nachzusehenden Apparatur wurde *Äthylen* durch eine auf Temp. von 550—900° erhitzte Röhre geleitet und das gebildete  $\alpha, \gamma$ -Butadien als die monokline Form des Tetrabrombutans, F. 118—119°, quantitativ bestimmt. Die in einer Tabelle niedergelegten Ergebnisse zeigen, daß die B. von Butadien bei ca. 600° beginnt, bei 750° ein Maximum von 0,0096 l auf 1 l verwendeten Äthylens erreicht, und von da ab infolge der Zers. des Äthylens zu

$\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  u. C rasch sinkt, um zwischen  $850^\circ$  u.  $900^\circ$  den Nullpunkt zu erreichen. Vf. nehmen an, daß die intermediäre B. von Butadien eine wichtige Rolle bei der Darst. von aromatischen KW-stoffen aus Äthylen (vgl. STAUDINGER, ENDLE und HEROLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2467; C. 1913. II. 941), bzw. eventuell auch beim Crackingprozeß spielt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2036—41. Sept. [9/6.] 1922. New York, HAVEMEYER Chem. Lab. of Columbia Univ) BEHRLE.

**R. Lespieau**, *Einwirkung des Dichloräthers  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  auf die gemischte Magnesiumverbindung des Allylbromids*. (Vgl. LESPIEAU und BRESCH, C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 710; C. 1913. I. 1403.) Vf. erhält ein bei  $156-157^\circ$  sd. Prod., das zu etwa gleichen Teilen aus dem Monochloracetal und dem gesuchten Körper  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$  besteht. Trennung wird erreicht durch Rektifikation nach der Absättigung mit Br. —  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , Kp.<sub>16</sub> 143—144°.  $D^{25}$  1,630,  $n_D^{25} = 1,5115$ . Mol.-Refr. 56,75, Mol.-Gew. 304; 323. — Red. mit Zinkstaub und A. führt zu dem Körper  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ , Kp. 158—158,5°,  $D^{17}$  0,967,  $n_D^{17} = 1,44$ , Mol.-Refr. 40,86. Entsbeute auf Allylbromid bezogen 3%. Addiert 2 Atome Br. und liefert die Dibromverb. zurück. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 31. 412—414. Mai [31/3.] 1922.) SIELISCH.

**W. Krestinsky**, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen*. I. Vf. prüft die Verwendbarkeit ungesätt. Alkylhalogenide für die GRIGNARDSche Synthese. *Isocrotylbromid* ( $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propenylbromid,  $\beta,\beta$ -Dimethylvinylbromid),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHBr}$ , aus dem Dibromid des Isobutylens mit alkoh. KOH, Kp. 89—91°, reagiert mit Mg nur, wenn dieses vorher mit J aktiviert ist. Dabei entwickelt sich Isobutylen. Daneben entsteht eine O-haltige Substanz, die nicht aufgeklärt werden konnte. Diisocrotyl konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei der Einw. von Isocrotylbromid und Mg auf Acetaldehyd entsteht neben  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  und anderen, nicht aufgeklärten Verb. *Methylisocrotylcarbinol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ , Kp. 136—138°.  $D^{20}$  0,8384,  $n_D^{20} = 1,43430$ , unl. in W. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  folgende beiden Verb.:  $\alpha$ -*Dimethylerythren* ( $\delta$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -pentadien),  $\text{C}_8\text{H}_{10} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , Kp. 75,5—76°,  $D^{20}$  0,72155,  $n_D^{20} = 1,44664$ . — *Methylisocrotylcarbinolacetat*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 140—146°. Die dritte Fraktion der aus Acetaldehyd und Isocrotylbromid mit Mg erhaltenen Prodd. (Kp. 185—205°) scheint in Gemisch isomerer Alkohole,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2754—62. 16/9. [19/6.] 1922. Petrograd, Forst.-Inst.) POSNER.

**W. Krestinsky**, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von *Isocrotylbromid* und Mg auf Isobutyraldehyd entsteht neben Isobutylen und Isobutylalkohol als Hauptprod. *Isopropylisocrotylcarbinol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 161 bis  $163^\circ$ , unl. in W.,  $D^{20}$  0,8444,  $n_D^{20} = 1,44493$ . Liefert mit Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  folgende beiden Verb.: *Isopropylisocrotylcarbinolacetat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 177—180°,  $D^{20}$  0,8270,  $n_D^{20} = 1,43288$ . — *KW-stoff  $\text{C}_8\text{H}_{14}$*  ( $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\gamma$ -hexadien,  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -isopropylerythren),  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 116—118°,  $D^{20}$  0,7412,  $n_D^{20} = 1,45024$ . Liefert bei der Oxydation u. a. Isobuttersäure. Das Isopropylisocrotylcarbinol gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  u. a. zwei stereoisomere  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -isopropylglycerine,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (I. Krystalle aus Ä., F. 159—160°, wl. in Ä. — II. Sehr hygroskopische flüchtige Krystalle, F. 73—75°, ll. in Ä.) und *Isobutyrylameisensäure* (*Dimethylbrenztraubensäure*)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ . *Ca-Salz*  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Behandlung größerer Mengen von Isopropylisocrotylcarbinol mit Essigsäureanhydrid wurden neben dem KW-stoff  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  zwei isomere Monoacetate

$C_{10}H_{18}O_2$  erhalten. *Acetat*  $C_{10}H_{18}O_2$ , Kp. 167—170°,  $D_4^{20} = 0,88676$ ,  $n_D^{20} = 1,43739$ . Gibt bei der Verseifung einen *Alkohol*  $C_8H_{16}O$ , Kp. 158—161°,  $D_4^{20} = 0,8449$ ,  $n_D^{20} = 1,43679$ . — *Acetat*  $C_{10}H_{18}O_3$ , Kp. 174—176°,  $D_4^{20} = 0,88226$ ,  $n_D^{20} = 1,43238$ . Gibt bei der Verseifung einen *Alkohol*  $C_8H_{16}O$ , Kp. 160—165°,  $D_4^{20} = 0,8455$ ,  $n_D^{20} = 1,43789$ . — Beim Überleiten über  $Al_2O_3$  bei beginnender Rotglut ergab Isopropylisocrotylcarbinol neben nicht aufgeklärten Gemischen von höherem Kp. folgende Verbb.: *Diisocrotyl*,  $C_8H_{14}$  (im Original steht  $C_{18}H_{14}$ , d. Ref.) =  $(CH_2)_2C : CH : CH : C(CH_3)_2$ , Kp. 132—138°, erstarrt in Kältemischung. — *KW-stoff*  $C_8H_{14}$  [ $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -isopropylallen,  $\beta, \delta$ -Dimethyl- $\beta, \gamma$ -hexadien =  $(CH_2)_2C : C : CH : CH(CH_3)_2$ ?], Kp. 119—123°, erstarrt bei  $-23^\circ$  nicht, wohl aber bei  $-80^\circ$ .  $D_4^{20} = 0,7637$ ,  $n_D^{20} = 1,45054$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2762—70. 16/9. [19/6.] 1922. Petrograd, Forst-Inst.)

POSNER.

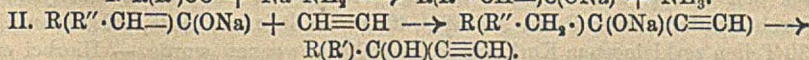
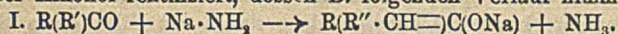
O. Maass und E. H. Boomer, *Dampfdruck bei niederen Drucken und über ein ausgedehntes Temperaturintervall. I. Die Eigenschaften des Äthylenoxyds verglichen mit Sauerstoffverbindungen von ähnlichem Molekulargewicht*. Es wird versucht, aus Dampfdruckmessungen verschiedener Verbb. Daten über die relative Größe von Molekularanziehungen zu ermitteln. — *Äthylendichlorhydrin*,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ , dargestellt nach GOMBERG (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1414; C. 1920. I. 196), wurde nach WURTZ (Ann. de Chimie [3] 69. 317) übergeführt in *Äthylenoxyd*,  $(CH_2)_2O$ . Da dieses mit allen Trockenmitteln reagiert, kann es nur durch Dest. bei niederm Druck gereinigt werden. Kp.  $+10,73^\circ$ , auf  $0,03^\circ$  genau. Frühere Beobachter fanden  $2^\circ$  höher, was wohl auf Verunreinigungen durch W. oder Chlorhydrin zurückzuführen ist. Reines Äthylenoxyd ist ein Nichtleiter, durch Auflösen von NaCl oder  $KNO_3$  wird es leitend, ebenso durch W. Mit Na bildet es in kleiner Menge wahrscheinlich ein Polymeres (vgl. WURTZ, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 29. 530). Fällt aus den Salzen von Metallen, wie Ca, Mg oder Cd, die Hydroxyde. Tabellen geben den Dampfdruck von  $-57$  bis  $12,8^\circ$ , wie auch von *Dimethyläther* von  $-66,9$  bis  $-24,1^\circ$ , andere die DD. von  $-51,1$  (= 0,9641) bis  $20^\circ$  (= 0,8694), wie auch die von Methyläther ( $-40,5$  bis  $-11,5^\circ$ ) u. von *Acetaldehyd* ( $0,1$ — $50^\circ$ ). Äthylenoxyd hat beim Kp. D. 0,8827, woraus das Mol.-Vol. 49,85 bei dieser Temp. TROUTONs Konstante hat den n. Wert 21,14. Molekulare Oberflächenenergie, wie auch die Oberflächenspannung sind bestimmt von  $-52$  bis  $20^\circ$  (die Konstante von RAMSAY und SHIELD = 1,79, was Assoziation anzeigt), ebenso die von Methyläther ( $-42$  bis  $-10,6^\circ$ ) und Acetaldehyd ( $0,1$ — $50^\circ$ ). — Ein besonderer App. wurde konstruiert zur Best. der Viscosität, welche von  $-49,8$  (= 0,005773) bis  $9,3^\circ$  (= 0,002927) gemessen wurde. Die Gleichung der Viscositätskurve:  $\eta_t = \eta_0 / (1 + At + Bt^2)$  wurde nach den gemessenen Werten ausgerechnet,  $A = 0,0094775$  und  $B = 0,000011165$ , dann differenziert. Die Temp. für den Abfall der Kurve bei 0,0000323 und 0,0000987 ergaben sich als  $-3,8^\circ$  u.  $-54,4^\circ$ , wozu die DD. 0,00332 und 0,00616 gehören: das Verhältnis der beiden Viscositäten = 1,86 (vgl. THORPE und ROGERS, Phil. Trans. 185. 397). Die physikalischen Konstanten, wie auch die teilweise neu bestimmten von A, Acetaldehyd und Methyläther gibt folgende Übersicht:

	$(CH_2)_2O$	$C_2H_5OH$	$CH_3CHO$	$(CH_3)_2O$
Gefrierpunkt . . . . .	111,3°	-114,0°	-124,6°	-138,0°
Kp. . . . .	10,73°	78,3°	20,8°	-24,9°
Kritische Temp. . . . .	192,0°	240,6°	181,5°	129,6°
Mol. Verdampfungswärme . . . .	6,0	8,95	6,01	5,31
K. RAMSAY und SHIELD's . . . .	1,79	1,18	1,41	2,00
Oberflächenspannung beim Kp. . .	25,8	17,6	21,1	18,6
Totale Oberflächenenergie . . . .	73,1	46,0	56,6	55,1
Mol.-Vol. beim Kp. . . . .	49,9	62,5	56,4	62,7

Die Unters. der EE. des Systems Äthylenoxyd-Chlor ergab 3 Eutektica entsprechend den Verbh.  $C_2H_4O, Cl$  und  $C_2H_4O, 3Cl$ , ebenso bei Br den Verbh.  $C_2H_4O, Br$  und  $C_2H_4O, 2Br$ . Ersteres System war leicht explosiv, letzteres gab bei Zimmertemp. unter Rotfärbung eine feste M. einer Bromverb., die anscheinend schon von DEMOLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 47) beschrieben ist. — Das System Äthylenoxyd-W. hat 2 Eutektica, das zugehörige Hydrat ist infolge des flachen Verlaufs der Kurve schwer festzulegen, wohl zwischen  $C_2H_4O, 5H_2O$  und  $8H_2O$ , wahrscheinlich  $C_2H_4O, 6H_2O$ . B. von Glykol hierbei wurde auch bei längerem Stehen nicht beobachtet. Im System Äthylenoxyd-HBr wurde vorübergehend das Auftreten eines gelben festen Körpers, vermutlich der Oxoniumverb.  $C_2H_4O, HBr$ , festgestellt, Endprod. war immer Glykolbromhydrin. Mit HCl trat stets sofort das Chlorhydrin auf. — Die Dampfdichten des Äthylenoxyds von 14—100° bei 0 bis 1 Atmosphäre Druck wurden bestimmt, um aus der graphischen Extrapolation der Kurven die Dampfdichte beim Druck 0 zu finden, die gleich dem Mol.-Gew. sein muß, was hier für die bis 31,5—96,4° erhaltenen, nicht aber für die näher dem Kp. bestimmten Werte zutrif. Der Quotient  $dM/dP$  ( $M$  = Mol.-Gew.,  $P$  = Druck) als Maß für die Molekularattraktion wurde errechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1709—28. August [15/6.] 1922. Montreal [Canada])

BEHRLE.

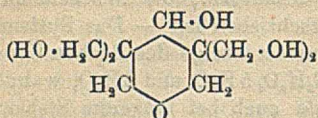
**B. Locquin und Sung Wouseng, Über die Einwirkung des Acetylens auf die Natriumverbindungen von Ketonen und die Darstellung der Dialkyläthynylcarbinole.** Vf. sucht die von RUZICKA und FORNASIE (Hev. chim. Acta 2. 182; C. 1919. I. 815) angegebene Methode zur Darst. tertiärer Acetylenalkohole zu verbessern, indem er zunächst die Na-Verbh. der Ketone in äth. oder benzolischer Lsg. darstellt, und in das breiige Rohprod. unter heftiger Bewegung bei 0° und einem Überdruck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Acetylen einleitet. Ein Mol. Pinakolinnatrium in etwa 250 ccm Ä. nimmt in 1 Stde. bis 11 l Acetylen auf. Die M. wird mit Eisw. zerlegt und schließlich der Alkohol rektifiziert, dessen B. folgenden Verlauf nimmt:



Die so erhaltenen Dialkyläthynylcarbinole sind leicht bewegliche veresterbare Fll. und können als Phenylurethane, am besten als Allophanate (vgl. BÉHAL, Bull. Soc. Chim. de France [4] 25. 473; C. 1920. I. 70) charakterisiert werden. Sie geben sofort ein in sd. W. nicht verändertes Ag-Salz. Mit Pt oder Ni hydriert, gehen sie in die gesätt. Alkohole über. Als Nebenprodd. werden, neben anderweitigen Kondensationsprodd. bitertiäre Acetylen- $\gamma$ -glykole vom Typus  $R(R')C(OH) \cdot C \equiv C \cdot C(OH)(R'')R$  [gewonnen, die allgemein in 2 stereoisomeren Modifikationen a und b auftreten. — Es wurden erhalten, ausgehend vom Methylisoheptylketon: Methylisoheptyläthynylcarbinol, Kp. 187—188°, Kp.<sub>10</sub> 83—85°. — Allophanat, F. 114—115°. — Methyläthylisoheptylcarbinol, Kp.<sub>15</sub> 92—93°. — Allophanat, F. 110—111°. — Bitertiäres Acetylen- $\gamma$ -glykol, Kp.<sub>12</sub> 183—184°, a) F. 66—68°, b) F. gegen 35°. — Ausgehend vom Methylnonylketon: Methylnonyläthynylcarbinol, Kp.<sub>11</sub> 127—128°. — Allophanat, pastenartig. — Methyläthylnonylcarbinol, Kp.<sub>14</sub> 131—134°. — Bitertiäres Acetylen- $\gamma$ -glykol, Kp.<sub>10</sub> 237—238°, a) F. 91—92°, b) F. 70—71°. — Ausgehend vom Dipropylketon: Dipropyläthynylcarbinol, Kp.<sub>12</sub> 69—71°, D. 0,8691, n<sub>D</sub> 1,4443, Mol.-Refr. 43,28 (43,32). — Allophanat, F. 143°. — Dipropyläthylcarbinol, Kp.<sub>16</sub> 78—79°. — Allophanat, F. 124°. — Bitertiäres Acetylen- $\gamma$ -glykol (nur eine Modifikation), Kp.<sub>18</sub> 174°, F. 118—119°. — Ausgehend vom Pinakolin: Methyltertiärbutyläthynylcarbinol, Kp. 142—144°, D. 0,8806, n<sub>D</sub> 1,4441, Mol.-Refr. 38,02. — Allophanat, F. 156°. — Methyltertiärbutyläthylcarbinol, Kp. 152°. — Allophanat, F. 134—135°. — Ditertiäres Acetylen- $\gamma$ -glykol, Kp.<sub>14</sub> 148—150°, a) F. 88—89°, b) F. 78°. (C. r. d'Acad. des sciences 174. 1427—29. 22/5.\* 1922.)

SIELISCH.

**C. Mannich und W. Brose**, *Über die Acetonverbindung des Anhydroenneheptits. Ein Beitrag zur Kenntnis der Acetonverbindungen mehrwertiger Alkohole.* Als beim Nacharbeiten der Verss. von TOLLENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1089)



zur Darst. des Anhydroenneheptits (wohl von beistehender Konst.) Vff. den krystallisationsträgen Sirup mit Aceton anrührten, entstand unter Erwärmen die *Diacetonverb. des Anhydroenneheptits*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , Mol.-Gew. 309,5, aus A. Blättchen, F. 229° (unscharf). Wl. in Ä., Bzl., Chlf., l. in

A. und Aceton, sublimiert wenig über 100°. Zerfällt mit verd. HCl leicht wieder in die Komponenten. — *Monoacetylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_7$ . Aus Lg. Nadeln, F. 140° (korr.). — Bemerkenswert im Hinblick auf die Arbeit von FISCHER, BERGMANN und BÄRWIND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1590; C. 1920. III. 825) ist das hier gefundene Resultat, daß Acetonverb. auch bei 1,3-Glykolen auftreten können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3155—57. 14/10. [28/8.] 1922. Frankfurt, Pharmaz. Inst. d. Univ.) BE.

**S. P. Kramer**, *Über das Verhalten des Dichloräthylsulfids.* Der als Gelbkreuzkampfstoff bekannte ölige Körper emulgiert sich leicht in verd. Natriumsilicatlg., indem die durch hydrolytische Spaltung gebildete HCl kolloide  $\text{SiO}_2$  bildet. Man kann verd. Natriumsilicatlg. zur Behandlung der von *Dichloräthylsulfid* betroffenen Hautteile benutzen, besonders nach vorhergehender Behandlung mit Olivenöl, welches das Gift löst. (Kolloid-Ztschr. 31. 150—51. Sept. [10/7.] 1922. Cincinnati [Ohio].)

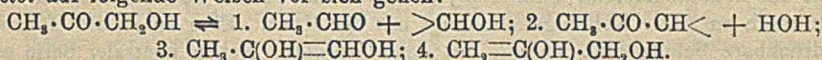
LIESEGANG.

**E. Fournneau und J. Puyal**, *Untersuchung über die Aminoalkohole. Homologe des Novocains.* Vff. wenden die von READ und HOOK (Journ. Chem. Soc. London 117. 1214; C. 1921. I. 208) eingehend studierte Rk. zur Darst. von Bromhydrinen aus Äthylenverb. mit Hilfe von sehr verd. Bromw. insbesondere auf das Propylen, s. Butylen, Amylen und Propenylbenzol an. Letztere werden durch Entziehung von W. aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt, mit Hilfe eines Katalysators, der durch Erhitzen einer Paste aus W., 40 Teilen Infusorienerde, 30 Teilen Ton und 30 Teilen zerkleinertem Kork auf 900—1000° gewonnen wurde. — Hierbei entsteht fast ausschließlich s. *Butylen*, und im Falle des Amylens das *Methyläthyläthylen*, da dessen Bromhydrin mit  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  fast ausschließlich das Dimethylaminoäthylmethylcarbinol, die Muttersubstanz des Stovains, liefert.

1. Halogenhydrine. — *Bromhydrin des Propylens*, Kp. 144°. D. 1,5988. — *Bromhydrin des Butylens*, Kp.<sub>16</sub> 63°; Kp. 154°. D. 1,5016. — *Chlorhydrin des Butylens*, Kp. 138—140°. — *Bromhydrin des Amylens*, *Brommethyläthylmethylcarbinol*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . Der Amylalkohol des Handels vom Kp. 128—130° liefert bei der Dehydratation ein *Amylen* vom Kp. 29—35°. Zur Darst. des Bromhydrins wurde die Teilfraktion 33—35° verwendet. Kp.<sub>18</sub> 67°. D. 1,42. — 2. Aminoalkohole aus den Halogenhydrinen und den entsprechenden Basen. — *Dimethylaminopropanol*, Kp.<sub>30</sub> 45°. — *Diäthylaminopropanol*, Kp. 157°. — *Dimethylaminobutanol-2,3*, Kp. 145°; Kp.<sub>18</sub> 53°. — *Diäthylaminobutanol*, Kp. 167—172; Kp.<sub>18</sub> 74°. — *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 144—146°; Kp.<sub>18</sub> 53°. — 3. Acylderivate. *Chlorhydrat des Nitrobenzoyldimethylaminopropanols*, aus A. mit etwas Ä. F. 187°. — *Chlorhydrat des Nitrobenzoyldiäthylaminopropanols*, Nadeln, F. 187°. — *Chlorhydrat des Aminobenzoyldiäthylaminopropanols (Methylnovocains)*, aus A. mit etwas Ä. F. 150—152°. Aus vorigem mit Sn und HCl. Weniger anästhesierend als Novocain. — *Chlorhydrat des Nitrobenzoyldiäthylaminobutanol*s, Krystalle aus Ä., F. 148°. Sehr bitterer und frischer Geschmack, anästhesierend. — *Chlorhydrat des Aminobenzoyldiäthylaminobutanol*s, aus vorigem mit Sn und HCl und etwas  $\text{PtCl}_4$ . F. 172°, anästhesierend. — 4. Derivv. des Aminopentanol. Das oben erwähnte, aus dem Bromhydrin des Amylens er-

haltene, *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol* (*Dimethylaminopentanol*) beweist, daß die Dehydratation des Amylalkohols vornehmlich das *Methyläthyläthylen* liefert. Der Beweis für die Konst. der Dimethylaminverb. folgt aus der Identität der Benzoylverb. mit dem Stovain. — *p-Nitrobenzoyldimethylaminodimethyläthylcarbinol* (im Original Druckfehler),  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC(CH_3)(C_2H_5)CH_2N(CH_3)_2$ , aus Dimethylaminopentanol und Nitrobenzoylchlorid. Leicht gefärbte Nadeln, wl. in Aceton, F. 184. — *Aminostovain*, Nadeln, F. 73°, ll. in A. und Bz. Aus dem Vorigen durch Red. der Nitrogruppe mit Sn und HCl. — *Chlorhydrat*, kristallinisch, sehr hygroskopisch. — *Jodhydrat*, aus Vorigem, mit KJ, F. 159°. Stark anästhesierend. — 5. *Pental* des Handels. Sehr abweichend von den Ergebnissen, die mit Amylen aus Amylalkohol des Handels (s. o.) erhalten wurden, war das Verb. von *Pental* von KAHLBAUM und einem Amylen, das aus Amylalkohol mit  $ZnCl_2$  dargestellt worden war. An den Stovainausbeuten gemessen, enthält KAHLBAUMSches *Pental* nur 20% Methyläthyläthylen, noch geringere Mengen das mit  $ZnCl_2$  hergestellte Präparat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 424–35. Mai. [20/3.] 1922. Paris, Inst. Pasteur. Madrid, Junta para amplication de Estudios.) SIELISCH.

**William Lloyd Evans** und **Ora L. Hoover**, *Die Oxydation von Acetol mit Kaliumpermanganat*. (Vgl. EVANS u. ADKINS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1385; C. 1920. I. 201.) In neutraler oder alkal.  $KMnO_4$ -Lsg. kann die Oxydation von *Acetol* auf folgende Weisen vor sich gehen:



Inwieweit jede dieser Enolisations-, bzw. Dissoziationsrkk. zur allgemeinen Oxydation beiträgt, hängt von der Anfangskonz. des Alkalis ab. In neutralen Lsgg. sind bei 25, 50, 75 und 100°  $CO_2$  und  $CH_3 \cdot CO_2H$  die einzigen Oxydationsprodd., während außer diesen noch *Oxalsäure* in alkal., wenn nicht zu sehr verd. Lsg. gefunden wird. Bei 50, 75 und 100° beträgt die Entw. von  $CO_2$  mehr als 1 Grammatomäquivalent Kohlenstoff, was durch Oxydation über folgende Stufen erklärt wird: Brenztraubensäurealdehyd (bzw. dessen Oxyderiv.), Brenztraubensäure, Oxybrenztraubensäure, Formylglyoxylsäure und Glyoxylsäure. Mit zunehmendem Betrag an  $CO_2$  verringert sich der an Oxalsäure. Allgemein beschleunigt Alkali die Geschwindigkeit der Oxydation. Die Ausbeute an Essigsäure erreicht ein zweites Maximum, die an Oxalsäure ein zweites Minimum in ca. 0,5-n. KOH-Lsgg., welche Punkte also eine Funktion der Temp. sind. Die Wrkg. der Temp. auf die Ausbeute an Oxydationsprodd. wechselt mit verschiedenen Alkalinitätsgraden. Als Quellen für Essigsäure kommen in Betracht die Rkk. 1., 2. u. 3., als Quellen für Oxalsäure die Rkk. 1., 2. und 4. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1730–41. Aug. [27/1.] 1922. Columbus [Ohio].) BEHRLE.

**Arrigo Mazzucchelli** und **Bianca Papocchia**, *Über die Wirksamkeit fein verteilter Gase*. Vff. nehmen Stellung zu zwei Arbeiten von ZENGHELIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 883. 171. 167; C. 1920. III. 226. 664) und weisen darauf hin, daß eine Reihe der dort geschilderten Rkk. nicht die Annahme eines besonders reaktionsfähigen Zustandes des Gases rechtfertigen, da sie auch unter n. Umständen vor sich gehen. Die Red. von  $KClO_3$  und  $HgCl_2$  mit  $H_2$  haben sie nachgeprüft und dabei die Ergebnisse ZENGHELIS bestätigt. Hingegen gelang es nicht, durch Einw. von  $H_2$  auf  $CO_2$  *Formaldehyd* zu erhalten; es resultierte stets Ameisensäure. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 30. II. 469–72. 4/12. 1921.) MARK.

**H. v. Euler** und **A. Fahlander**, *Zur Kenntnis der Abspaltung von Halogen aus organischen Verbindungen*. Vff. untersuchten die katalytische Wrkg. von fein gepulverten Metallen und Metalloxyden auf die Abspaltung von Halogen aus den Na-Salzen der *Chlor-* bzw. *Bromessigsäure* in wss. Lsg. Ag- und Pt-Schwamm haben fast gar keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Rk.  $CuO$  und  $PbO$





das *Vinyllessigsäurenitril*,  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.  $118^\circ$ . Verss., durch Oxydation, Einw. von Organomagnesiumverb. oder Zers. des Ozonids zu gutcharakterisierten Deriv. zu gelangen, führten zu keinem Ergebnis, obwohl letzteres die erwartete Zus. hatte. (Chem. News 112. 151. 24/9. 1915. Löwen, Univ.) BEHRLE.

P. Bruylants, *Über die Butennitrile*. I. Aus *p*-Chlorbuttersäurenitril hatte Vf. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1920. 479; C. 1921. III. 30) mit tertiären Basen *Vinyllessigsäurenitril* erhalten, das schon von PAUL HENRY (Chem. News 112. 151; vorst. Ref.) dargestellt war. Vf. verfolgt dessen Methode weiter, die sich ohne Druck bereits auf dem Wasserbade vollzieht und beim *Allylbromid* quantitativ verläuft. — *Vinyllessigsäurenitril*, Kp.<sub>760.5</sub>  $118,4-118,6^\circ$ . Erstarrt in fl. Luft, schm. dann bei  $84^\circ$  unkor. ( $-84^\circ?$  Der Ref.) D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,83409.  $n_{\text{H}_\alpha}$ <sup>20</sup> 1,40297. Mol.-Ref. 19,58. — *p*-Chlorbuttersäurenitril führt unter HCl-Abspaltung bei wiederholter langsamer Dest. gleichfalls zu einem Butennitril, anfangs vom Kp.  $112-115^\circ$ , das bei wiederholter Dest. aber eine bei  $120^\circ$  und eine bei  $108^\circ$  sd. Fraktion liefert. Die Fraktion  $112-115^\circ$  gibt mit Br ein dibromiertes Nitril, Kp.<sub>18</sub>  $105$  bis  $110^\circ$ , das mit rauchender HBr verseift ein durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl. oder Chlf. trennbares Gemenge von *Dibromcrotonsäureamid*, F.  $152^\circ$ , und *Isodibromcrotonsäureamid*, F.  $108-110^\circ$ , liefert. Sie stellt also *Crotonsäurenitril* dar, das bei der fraktionierten Dest. wohl in seine geometrischen *Isomeren* zerlegt wurde. —  $\gamma$ -Brombuttersäurenitril liefert analog etwas *Butennitril*, doch addiert sich gleichzeitig wieder HBr, und man erhält  $\beta$ -Brombuttersäurenitril, Kp.<sub>15</sub>  $73-74^\circ$ .

Bessere Ausbeuten an *Crotonsäurenitril* ( $90\%$ ) werden durch Behandlung des  $\beta$ -Brom- und  $\beta$ -Chlorbuttersäurenitrils mit gepulvertem KOH oder Pyridin erhalten. Letztere wurden als einzige Reaktionsprodd. aus *Vinyllessigsäurenitril* mit den rauchenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. — Durch 19fache Fraktionierung konnte *Crotonsäurenitril* in seine *Isomeren* zerlegt werden. — *Isomeres I*. Kp.  $107,6$  bis  $107,8^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8244,  $n_{\text{H}_\alpha}$  1,41503, Mol.-Ref. 20,67. — *Isomeres II*. Kp.  $120,3$  bis  $120,5^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8239,  $n_{\text{H}_\alpha}$  1,41835, Mol.-Ref. 20,51. Beide geben mit Br das gleiche dibromierte Nitril, Kp.  $105-110^\circ$  (s. o.) und mit KOH  $\beta$ -Oxybuttersäure, F.  $38^\circ$ , die bei wiederholter Dest. *Crotonsäure*, F.  $71-72^\circ$ , liefert. Sie bleiben bei Isomerisationsverss. mit Uviollicht und mit Br unverändert. Die sterische Struktur konnte noch nicht ermittelt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 175-184. Juni. [3/6.] 1922 Löwen, Univ.) SIELISCH.

P. Bruylants, *Über die Butennitrile*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. vorst. Ref.) *Vinyllessigsäurenitril* addiert mit großer Leichtigkeit Alkohole (vgl. PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 2053) zu  $\beta$ -Oxyalkylbuttersäuren; die Vereinigung vollzieht sich in wenigen Minuten bei den niederen Gliedern beim Kochen mit dem überschüssigen Alkohol in Ggw. einer Spur Alkoholat. Beim *Isopropyl-* und *Isobutylalkohol* wird die B. von *polymeren Nitrilen* zur Haupttrk. Die Prodd. sind farblose Fl. von angenehmem Geruch.

$\beta$ -Methoxybuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>759</sub>  $169-170^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,91643.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,40664. Mol.-Ref. 26,57. Mol.-Gew. 100,6. —  $\beta$ -Äthoxybuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>764.7</sub>  $175,5-176,5^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,89164.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,40814. Mol.-Ref. 31,27. —  $\beta$ -Oxypropylbuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_7)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>766.5</sub>  $192-193^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,88312.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,41183. Mol.-Ref. 35,77. Mol.-Gew. 122,4. —  $\beta$ -Oxyisopropylbuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>764.3</sub>  $182$  bis  $183^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,87408.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,40994. Mol.-Ref. 35,97. Mol.-Gew. 118,3. —  $\beta$ -Oxyallylbuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>768</sub>  $196-198^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,90165.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,42176. Mol.-Ref. 35,21. Mol.-Gew. 126,8. —  $\beta$ -Oxybutylbuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>757.5</sub>  $209,5-210,5^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,87785.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,41765. Mol.-Ref. 40,44. Mol.-Gew. 128,7. —  $\beta$ -Oxyisobutylbuttersäurenitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ , Kp.<sub>763.5</sub>  $201-201,5^\circ$ . D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,86876.  $n_{\text{H}_\alpha}$  = 1,41323. Mol.-Ref. 40,48.

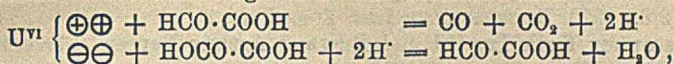
Mol.-Gew. 127.5. — Die Mol.-Geww. wurden nach der Methode der DD. bestimmt; die Propyl- und Butylverb. scheinen sich danach bei höherer Temp. zu zersetzen. — Bei der Behandlung des Vinyllessigsäurenitrils mit Phenol und einer Spur Natriumphenolat wird kein Oxyphenylderiv. gebildet, sondern in lebhafter Rk. das Gemenge der beiden isomeren Crotonsäurenitrile, Kp. 112—115°, erhalten (vgl. vorst. Ref.). — Vinyllessigsäurenitril isomerisiert sich nicht beim Erhitzen seiner Dämpfe auf 550°. — Die Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Vinyllessigsäurenitril bei 66° vollzieht sich fast explosiv, unter teilweiser Verkohlung. Es muß daher gekühlt werden. Man erhält eine viscose Fl., die in 5—6 Tagen glasig erstarrt. Mit W. unter Rückfluß erhitzt lebhaft unter B. zweier Schichten. Die obere Schicht, vereinigt mit dem äth. Auszug der unteren, gibt bei der Dest. Isocrotonsäure, Kp. 169—170°, und wenig Crotonsäure als Nachlauf. Die Isocrotonsäure ist anscheinend frei von Isomeren und konnte durch Dest. nicht weiter zerlegt werden. 48 Stdn. zum Sieden erhitzt, verwandelt sie sich völlig in Crotonsäure. Die Rk. kann nicht durch Anlagerung von  $H_2SO_4$  an die Doppelbindung und folgende B. von  $\beta$ -Oxybuttersäurenitril beim Kochen mit W. erklärt werden, da letzteres selbst in 2 Stdn. beim Kochen nur zum Teil und zu Crotonsäure verseift wird. Wahrscheinlich wird, analog wie beim Trimethylcyanid,  $H_2SO_4$  an die Nitrilgruppe addiert. — Saure Verseifung des Crotonsäurenitrils liefert nach POMERANZ (LIEBIGS Ann. 351. 354; C. 1907. I. 704) Isocrotonsäure. Im Gegensatz hierzu erhielt Vf. nach 2 Stdn. neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Crotonsäure. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 225—30. Juli [1/7.] 1922. Löwen, Univ.) SIELISCH.

**A. Mailhe**, Die katalytische Zersetzung der Säuren und der Ketone. Die Zers. von Säuren durch Überleiten bei 600—650° über einen Katalysator aus Cu und Al verläuft nicht wie gewöhnlich eindeutig, weil die entstehenden Ketone sich weiter zersetzen. Dabei zers. sich die Säuren mit 1 bis 6 C fast völlig unter B. von gasförmigen Prodd., W. und etwas Keton, das der Rk. entgeht. Aus den höheren Säuren bilden sich Fl., die bei der Hydrierung petroleumartige Prod. ergaben, unter denen man auch Benzolderiv. findet. — I. [1. Essigsäure ergibt  $CO_2$ , CO,  $CH_4$  und  $H_2$ . — 2. Isobuttersäure außerdem  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n+2}$ . Mit Br kann man Propylen nachweisen. — 3. Buttersäure ergibt die gleichen Prodd. — 4. Isovaleriansäure. Die ungesätt. Anteile enthalten Isobutylen. — 5. Pelargonsäure. Bei der Zers. dieser Säure traten neben den Spaltprodd. wie bei 4 auch Bzl. und Tolnol auf. — 6. Ölsäure. Linolsäure. Linolensäure. Gleiches Ergebnis. — II. 1. Aceton liefert CO,  $CH_4$  u.  $H_2$ . — 2. Isobutyron außerdem  $C_nH_{2n}$  u.  $C_nH_{2n+2}$ , darunter Propylen. — 3. Isovaleron, Isopropylbutylketon, Oenanthon und methylierte Ketone ergaben die entsprechenden ungesätt. Verb. (Caoutchouc et Gutta-percha 19. 11473—75. 15/8. 11509—11. 15/9. 1922. Toulouse, Univ.) FONROBERT.

**M. Tsujimoto**, Über Clupanodonsäure. Im japanischen Sardinentrans sind mehr als 20% Clupanodonsäure vorhanden, der die Formel  $C_{22}H_{24}O_2$  auf Grund der Hydrierung zu Behensäure gegeben wird. Durch Fraktionieren der Methylester der hoch ungesätt. Säuren japanischen Sardinentrans wurde reine Clupanodonsäure erhalten: D. 15 0,9398, Neutralisationszahl 172,5, Jodzahl 390 nach WIJS,  $n_{15} = 1,5040$ . Methylester: D. 15 0,9247, Kp. 5 222°,  $n_{15} = 1,4960$ . (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 261—62. 16/8. [3/4.] 1922. Tokio.) KANTOROWICZ.

**Emil Baur**, Über die Photolyse des Uramyloxalates. (Vgl. BAUR u. REBMANN, Helv. chim. Acta 5. 221; C. 1922. I. 1102.) Der von BRUNER u. KOZAK (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 354; C. 1911. II. 196) erhobene Befund, daß bei der Photolyse von Uramyloxalat Ameisensäure in größeren Mengen entsteht, ist falsch, da bei der von ihnen angewendeten Methode zur Best. dieser Säure das Sublimat auch von den während der Photolyse gebildeten Uranoionen reduziert wird. Die Menge der nach der Dest. der Reaktionsfl. im Destillat nachweisbaren Ameisensäure bleibt

auf Spuren beschränkt, möglicherweise weil sie gemäß folgender Gleichung sofort weiter zerfällt:  $U^{VI} + HCOOH = U^{VI} + 2H' + CO_2$ . — Da einerseits die Photo-lyse der Oxalsäure durch das folgende Schema versinnbildlicht werden kann:



andererseits die Ameisensäure nur durch Red. der  $CO_2$  entstanden gedacht werden kann, so müßte sich die B. dieser Säure als Zwischenprod. auch daran erkennen lassen, daß das Verhältnis  $CO_2 : CO$  von der Einheit abweicht. Die von **Haggenmacher** ausgeführten Gasanalysen lieferten für diesen Bruch Werte von 1,02 bis 1,05. Nur bei Anwendung kleiner Mengen von Uranyl-sulfat stieg er auf 1,20 bis 1,25. (Ztschr. f. physik. Ch. **100**. 36—41. 17/3. 1922. [Dez. 1921.] Zürich, Techn. Hochschule.) OHLE.

**Philippe Dumesnil**, *Über die Veresterung des sauren Diäthylmalonsäureäthylesters und der Diäthylmalonsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1043; C. **1921**. III. 463.) Wird  $\frac{1}{10}$  Mol des sauren Esters 90 Stdn. mit 100 ccm  $2\frac{1}{2}\%$  ig. alkoh. HCl erhitzt, so werden 7,6 g vom sauren Ester wieder gewonnen, neben 10,5 g eines Gemisches von aus ihm durch  $CO_2$ -Verlust entstandenem Diäthylestiger (10%) und dem neutralen Ester. — Wird  $\frac{1}{10}$  Mol der Diäthylmalonsäure in gleicher Weise 15 Stdn. erhitzt, so werden nur noch 0,9 g unveränderter Säure wiedergefunden neben 13,5 g saurem Ester, 2,4 g neutralem Ester und Spuren vom Diäthylestiger. Es scheint also, daß die direkte Veresterung der Säure zum sauren Ester schwierig ist, aber weniger schwierig als die Veresterung des sauren zum neutralen Ester. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] **31**. 419—20. Mai [18/2.] 1922. Paris.) SIELISCH.

**P. A. Levene** und **F. A. Taylor**, *Über Oxydation von tertiären Kohlenwasserstoffen*. (Vgl. LEVENE und CRETCHER, Journ. Biol. Chem. **33**. 305; C. **1919**. I. 12.) Auf entsprechendem Wege, wie früher (l. c.) 2-Methylhexan, wurden weitere tertiäre KW-stoffe gewonnen. Unter den damals eingehaltenen Bedingungen konnte 5-Methylnonan oxydiert werden, während die höheren widerstanden. Jenes lieferte neben wenig Ameisensäure Essig- und Buttersäure.

Experimentelles. (Die FF. und Kpp. sind mit geeichten ANSCHÜTZschen Thermometern bestimmt.) Äthylmalonsäurediäthylester, F. 206—208°. — Butyläthylmalonsäurediäthylester,  $C_{18}H_{34}O_4$ , Kp. 7 128—129°, D.<sup>20</sup> 0,9646,  $n_D^{20} = 1,4284$ . — Butyläthylmalonsäure,  $C_9H_{16}O_4$ , F. 115°. — 2-Äthylhexylsäure,  $C_8H_{16}O_2$ , Kp. 755 228 bis 229°. — Äthylester der vorigen, Kp. 708 189—191°, D.<sup>20</sup> 0,8628,  $n_D^{20} = 1,4128$ . — 2-Äthylhexanol,  $C_8H_{18}O$ , Kp. 743 181—183°, D.<sup>20</sup> 0,8328,  $n_D^{20} = 1,4328$ . — 2-Äthylhexyljodid,  $C_8H_{17}J$ , Kp. 11 80—90°, D.<sup>20</sup> 1,3365. — 3-Methylheptan,  $C_8H_{18}$ , Kp. 755 120—122°, D.<sup>20</sup> 0,7069,  $n_D^{20} = 1,3980$ . — 1-Methylheptylmalonsäurediäthylester,  $C_{15}H_{28}O_4$ , Kp. 10 157—158°. — 3-Methylnonylsäure,  $C_{10}H_{20}O_2$ , Kp. 12 147—148°, D.<sup>20</sup> 0,9012,  $n_D^{20} = 1,4342$ . — Äthylester der vorigen,  $C_{12}H_{24}O_2$ , Kp. 13 115°, D.<sup>20</sup> 0,8653,  $n_D^{20} = 1,4240$ . — 3-Methylnonan,  $C_{10}H_{22}O$ , Kp. 9 103—103,5°, D.<sup>20</sup> 0,8342,  $n_D^{20} = 1,4361$ . — 3-Methylnonyljodid,  $C_{10}H_{21}J$ , Kp. 10 115°, D.<sup>20</sup> 1,2515. — 3-Methylnonan,  $C_{10}H_{22}$ , Kp. 751 165—166,5°, D.<sup>20</sup> 0,7354,  $n_D^{20} = 1,4126$ . — 2-Butylhexanol (vgl. LEVENE u. CRETCHER, l. c.), Kp. 731 210—212°. — 5-Methylnonan = 2-Butylhexan (l. c.), Kp. 755 164—166°. — 4-Butyloctanol (vgl. l. c.), Kp. 8 127—130°. — 4-Butyloctyljodid (vgl. l. c.), Kp. 10 145—146°. — 5-Propylnonan,  $C_{12}H_{24}$ , Kp. 763 204 bis 205°, D.<sup>20</sup> 0,7559,  $n_D^{20} = 1,4228$ . — Butylmalonsäurediäthylester,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp. 12 122°, D.<sup>20</sup> 0,9745,  $n_D^{20} = 1,4222$ . — Butylheptylmalonsäurediäthylester,  $C_{18}H_{34}O_4$ , Kp. 12 177—178°, D.<sup>20</sup> 0,9318,  $n_D^{20} = 1,4366$ . — Butylheptylmalonsäure,  $C_{14}H_{26}O_4$ , feine Nadeln aus verd. Aceton, F. 117°. — 2-Butylnonylsäure, Kp. 13 179°, D.<sup>20</sup> 0,8860,  $n_D^{20} = 1,4403$ . — Äthylester der vorigen, Kp. 1 115°, D.<sup>20</sup> 0,8560,



Bild: Bei der Molybdänsäure nimmt *D* nach der Reihe Glycerin > Propylenglykol > Mannit ab, bei der Borsäure nach der Reihe Dextrose > Mannit > Propylenglykol > Glycerin. Regelmäßige Beziehungen zwischen Zahl der OH-Gruppen und Acidität der Komplexe lassen sich für keine der Körperklassen ableiten. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 393–407. 17/3. 1922. Bonn, Univ.) OHLE.

H. H. King und B. W. Wampler, *Die Adsorption und Orientierung der Moleküle zweibasicher organischer Säuren und ihrer Ester in Grenzflächen flüssig-gasförmig*. Nach den unabhängig voneinander entwickelten Theorien von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1848; C. 1918. I. 984) und HARKINS (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 354; C. 1918. I. 597) sind bei Molekülen an der Oberfläche einer Fl. die aktiven Enden gegen das Innere der Fl. gerichtet, während die schwach polaren Gruppen die Oberflächenschicht bilden, so daß die Größe der Oberflächenspannung lediglich durch letztere bestimmt wird. So haben aliphatische KW-stoffe wie auch Alkohole die  $\text{CH}_2$ -Gruppe an der Oberfläche und praktisch dieselbe Oberflächenspannung. Öle breiten sich an der Oberfläche nur aus, wenn sie eine polare Gruppe, wie z. B.  $\text{COOH}$ , aufweisen, die vom W. angezogen wird; fehlt diese, so haben die Moleküle der betreffenden Verb. füreinander eine größere Anziehung als für W. Allgemein haben schwach polare Fl. größere Anziehung zueinander als zu polaren Fl., weshalb sie auch ineinander, nicht aber in polaren Fl. l. sind. Die gleiche Überlegung gilt entsprechend für polare Fl. So löst sich Eg. sofort in W., nimmt aber die Länge der Kette und damit die Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu, so überwiegt bald der Einfluß der schwach polaren  $\text{CH}_2$ -Gruppen zueinander und die Säure wird weniger l. — Mit dieser Anschauung läßt sich *Katalyse* dahin erklären, daß die Konz. der reagierenden Bestandteile an der Oberfläche des Katalysators größer ist als im Innern der Lsg., so daß die Geschwindigkeit der Rk. dort auch größer wird.

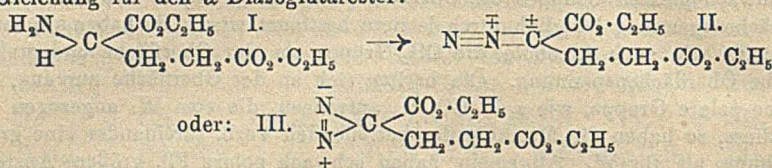
Experimentelles. Bei  $20^\circ$  wurde von der gesättigten Lsg. an bis fast zur Oberflächenspannung des W. die Adsorption, Oberflächenspannung, Tropfengewicht und *D.* von Oxal-, Bernstein-, Äpfel-, Malon-, *d*-Wein-, Malein- u. Fumarsäure und der Diäthylester der vier letzten Säuren gemessen. Die Adsorption der zweibasischen Säuren ist beträchtlich geringer als die der einbasischen, herrührend von der Ggw. der zwei stark polaren Gruppen, die ja die Anziehung für W. vergrößern, was die Löslichkeit in der Oberfläche der Fl. entsprechend gering werden läßt. Bei *d*-Weinsäure ist die Adsorption infolge des Ersatzes der 2H-Atome der Bernsteinsäure durch OH sogar negativ, d. h. die Konz. an der Oberfläche kleiner als im Innern der Lsg.: die Oberflächenspannung ist größer als die des Lösungsm. Allgemein wächst die Adsorption der zweibasischen Säuren mit wachsendem C-Gehalt, wenn auch sehr unregelmäßig. Entsprechend dem Ersatz der polaren  $\text{COOH}$ -Gruppe durch die nichtpolare  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe werden die Ester mehr adsorbiert als die Säuren. — Hierher gehört, daß *cis*-Säuren in W. viel mehr l. sind als *trans*-Säuren, da bei letzteren infolge der Aufhebung der freien Drehbarkeit des Moleküls durch die Doppelbindung viel mehr Arbeit zu leisten ist, um die  $\text{COOH}$ -Gruppen in die Fl. zu tauchen, als bei den *cis*-Isomeren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1894–1902. Sept. [10/5.] 1922. Manhattan [Kansas], Kansas State Agricult. Coll.)

BEHRE.

F. P. Venable und B. A. Lineberry, *Zirkonylcitrat*. Beim Nacharbeiten der Angaben von HARRIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 871; C. 99. I. 408) ergab sich, daß dessen Doppelcitrat  $\text{Zr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_2$ , dargestellt aus Ammoniumcitrat und Zirkonylchlorid, nicht existiert. Der betreffende Nd., der im Überschuß von  $\text{NH}_4$ -Citrat l. ist, kann  $\text{NH}_3$ -frei gewaschen werden. — Fällung von 0,01-n. Zirkonchloridlsg. mit 0,01-n. Citronensäure ergab das n. *Zirkonylcitrat*,  $(\text{ZrO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . Wird die Zirkonchloridlsg. vorher gekocht, so ergibt Citronensäure ein basisches

Zirkonylchlorid der Zus.  $3\text{ZrO}(\text{OH})_2(\text{ZrO})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1708—9. August. [7/6.] 1922. Chapel Hill [North Carolina].) BEHRLE.

H. M. Chiles und W. A. Noyes, *Optisch-aktive Diazoverbindungen*. II. (I. vgl. MARVEL und NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2259; C. 1921. III. 324.) Im ersten Teil der Unterss. konnten keine opt.-akt. Diazoverbb. gewonnen werden infolge deren leichter Racemisierung, was auch dazu nötig, alle Operationen sehr sorgfältig auszuführen und unter sehr niederem Druck zu destillieren. Es wurden erhalten  $\alpha$ -Diazoglutar säurediäthylester (II, vgl. auch III.),  $[\alpha]_D = +0,87$  bis  $+1,86^\circ$ ,  $\alpha$ -Diazoglutar säuredimethylester,  $[\alpha]_D = +0,89^\circ$ ,  $\alpha$ -Diazobernsteinsäurediäthylester,  $[\alpha]_D = -1,23^\circ$ ,  $\alpha$ -Diazocaprinsäurediäthylester,  $[\alpha]_D = -1,89^\circ$  und  $[\alpha]_D = +1,84^\circ$ ,  $\alpha$ -Diazoisocaprinsäurediäthylester,  $[\alpha]_D = -1,52^\circ$ . Ihre Darst. erfolgt entsprechend der Gleichung für den  $\alpha$ -Diazoglutar ester:



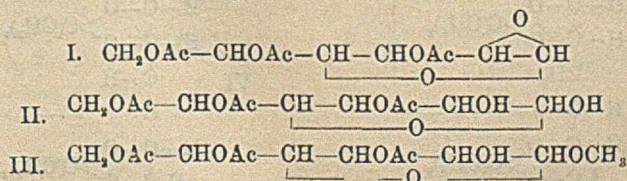
Bei der Verseifung der Diazoester mit verd. Säuren entstehen teilweise aktive Oxyester vom selben Drehungssinn wie das ursprüngliche Prod., wie auch bei der Red. teilweise aktive Aminosäureester, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß 2 Formen der Diazoester vorhanden sind: konstituiert nach der Formel von ANGELI-THIELE (II.) oder nach der von CURTIUS (III.). Mit den Anschauungen von LEWIS und LANGMUIR über den Atombau und nichtpolare Valenzen kann nur Formel II. unter bestimmten Voraussetzungen (vgl. POTTER und NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 189; C. 1915. I. 1260) in Einklang gebracht werden.

Experimentelles. Verss.,  $\gamma$ -Diazovaleriansäureester aus dem Lactam der  $\gamma$ -Amino valeriansäure darzustellen, verliefen ergebnislos. — *d*-Glutaminsäure. Aus 7 kg Weizenmehl wurden mit W. die Stärke ausgewaschen u. das rohe Gluten mit HCl hydrolysiert. Ausbeute 285—310 g an *Hydrochlorid der d*-Glutaminsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$ .  $[\alpha]_D^{22} = +24,44^\circ$ . — *Hydrochlorid des d*-Glutaminsäurediäthylesters,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NCl}$  (vgl. I.). Aus Chlf. durch Ä. gefällt weiße Nadeln, F. 96—98°. —  $\alpha$ -Diazoglutar säurediäthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . Zu 50 g Glutaminsäurediäthylesterhydrochlorid in 100 ccm W. werden 25 g Na-Acetat gegeben, auf  $-10^\circ$  abgekühlt und unter Rühren 25 g  $\text{NaNO}_2$  und 300 ccm Ä. zugefügt. Hierzu während einer Stde. 50 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wonach noch 1 Stde. gerührt wird. Die Ätherschicht wird mit k. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - u. konz.  $\text{NaHCO}_3$ - u. dann  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gewaschen u. getrocknet. Weitere Einzelheiten über die Darst. u. die Methode, den störenden Einfluß gleichzeitiger gebildeten Oxyesters auszuschalten, sind im Original einzusehen.  $\text{Kp.}_{0,1} 92-93^\circ$ ;  $[\alpha]_D$  wechselt von  $+0,87^\circ$  bis  $+1,68^\circ$ , Mol.-Gew. 214, eine typische Probe hatte  $D_{20} = 1,124$ ;  $[\alpha]_D^{20} = 1,68^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4730$ . — Behandlung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt ein Gemisch,  $[\alpha]_D = +1,07^\circ$ , von *Glutaconsäurediäthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ , und *5-Oxofuran-tetrahydrid-2-carbonsäurediäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ , das beim Verseifen mit wss. NaOH eine Mischung der Na-Salze von *d*-Oxyglutar säure u. ungesätt. Säure von  $[\alpha]_D = +1,0^\circ$  bis  $+1,20^\circ$  (= 10—13% Aktivität des reinen Na-Salzes) ergibt. Durch Umkrystallisieren aus verd. A. das Na-Salz der *d*-Oxyglutar säure,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{Na}_2$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +4,29^\circ$ , das auch direkt durch Hydrolyse des diazotierten Glutaminsäurediäthylesters erhalten werden kann. — Red. des  $\alpha$ -Diazoglutar säurediäthylesters mit Al-Amalgam in Ä. führte zu *d*-Glutaminsäurehydrochlorid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$ ,  $[\alpha]_D = +2,90^\circ$  bis  $+3,20^\circ$ , also ca. 12% Aktivität des reinen Hydrochlorids ( $[\alpha]_D = +24,5^\circ$ ). — *5-Pyrrolidon-2-carbonsäurediäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Beim Erhitzen von *d*-Glutaminsäurediäthylester im Vakuum (vgl. FISCHER u. BOEHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1332; C. 1911.

II. 88.)  $Kp_{0,46}$  137—140°. Aus Ä. (dazu PAe.), Erweichen bei 49—50°, F. 54°.  $[\alpha]_D^{20} = -2,45^\circ$ . —  $\alpha$ -Diazoglutar säuredimethylester,  $C_7H_{10}O_4N_2$ . Aus dem nicht krystallisierenden Hydrochlorid des d-Glutaminsäuremethylesters.  $Kp_{0,4}$  85—86°, D.<sup>20</sup> 18,15,  $n_D^{20} = 1,4753$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +0,89^\circ$ . — d-Glutaminsäure diisopropylester  $C_{11}H_{21}O_4N$ .  $Kp_{0,15}$  115—117°. Viscoses Öl, D.<sup>20</sup> 1,023,  $n_D^{20} = 1,4402$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +5,08^\circ$ . Aus seinem Hydrochlorid der  $\alpha$ -Diazoglutar säure diisopropylester, Zers. beim Dest. — Dessen Behandlung mit verd.  $H_2SO_4$  liefert  $\alpha$ -Oxyglutar säure diisopropylester,  $n_D^{20} = 1,4440$ ,  $[\alpha]_D^{24} = +1,12^\circ$ . — 5-Pyrrolidon-2-carbonsäure-n-butylester,  $C_9H_{15}O_3N$  (im Original  $C_9H_{16}O_3N$ , d. Ref.). Entstand bei Veress., Glutaminsäure di-n-butylester darzustellen.  $Kp_{0,3}$  151—153°, D.<sup>20</sup> 1,1101,  $n_D^{20} = 1,4773$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -12,39^\circ$ . —  $\alpha$ -Diazobernsteinsäure diäthylester,  $C_8H_{14}O_4N_2$ . Aus l-Asparaginsäure diäthylesterhydrochlorid (F. 95°) nach CURTIUS und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1261; C. 1904. I. 1333).  $Kp_{0,1}$  77—78°, D.<sup>20</sup> 1,139,  $n_D^{20} = 1,4620$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -1,23^\circ$ . — l- $\alpha$ -Diaz-o-capronsäure äthylester,  $C_8H_{14}O_3N_2$ . Darst. nach MARVEL u. NOYES (l. c.).  $Kp_{0,35}$  54—55°,  $[\alpha]_D^{24} = -1,92^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4543$ , D.<sup>20</sup> 0,972. — d- $\alpha$ -Diaz-o-capronsäure äthylester,  $C_8H_{14}O_3N_2$ .  $[\alpha]_D^{20} = +1,84^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,453$ , D.<sup>20</sup> 0,97,  $Kp_{0,35}$  54—55°. Die Hydrolyseerzeugnisse beider Ester wie auch deren Verseifungsprodd. hatten denselben opt. Drehsinn wie die Ausgangsester. —  $\alpha$ -Diazoisocapronsäure äthylester,  $C_8H_{14}O_3N_2$ . Aus l-Leucinäthylester ( $Kp_{1,8}$  84—85°, D.<sup>20</sup> 0,92,  $[\alpha]_D^{22} = -11,41$ ) über dessen Hydrochlorid.  $Kp_{0,50}$  49—50°, D.<sup>20</sup> 0,961,  $n_D^{20} = 1,4333$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -1,52^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1798—1810. Aug. [2/6.] 1922. Urbana, Univ. of Illinois.) BE.

H. Hérissey, *Biochemische Synthese des  $\alpha$ -Methyl-d-mannosids*. (Journ. Pharm. et Chim. [7.] 25. 497—500. 16/6. 1922. [1/2. 1921.]; C. 1922. I. 1396.) SIELISCH.

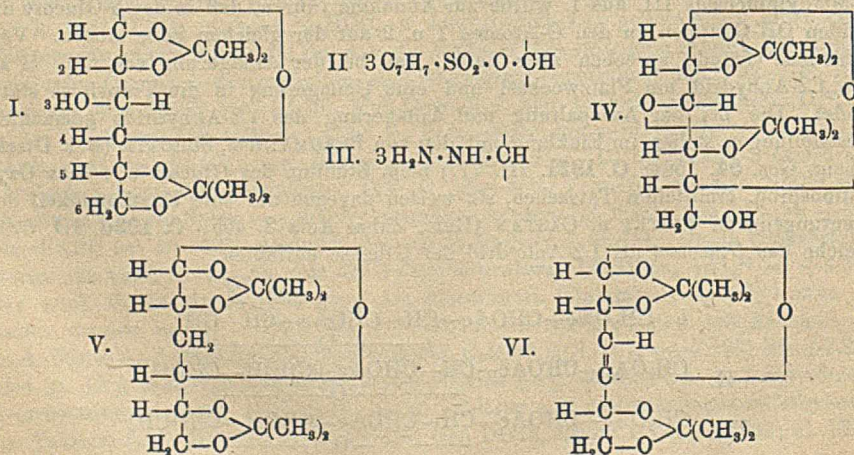
Percy Brigl, *Über ein neues, das 1,2-Anhydrid der Glucose. Kohlenhydrate. II.* (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 1; C. 1922. I. 14.) Bei der Einw. von  $NH_3$  auf die früher (l. c.) beschriebene, in Bzl. suspendierte Triacetylchorglucose entsteht das 3,5,6-Triacetat des Glucose-1,2-anhydrids (I.). Die zwischen  $C_1$  und  $C_2$  befindliche Äthylenoxybindung ist äußerst reaktionsfähig, was an Hand des Tetraedermodells durch die doppelte Inanspruchnahme des C-Atoms 1 für 2 Ringsysteme erklärt wird. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pentaacetylglucose, mit W. 3,5,6-Triacetylglucose (II.) in zwei stereoisomeren Formen. Die  $\alpha$ -Form konnte krystallisiert werden. Löst man I. in  $CH_3OH$ , so entsteht Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid (III.). Die starke Spannung im Anhydrid I. gibt sich auch durch die hohe Verbrennungswärme zu erkennen, welche für 1 g 4595 cal. beträgt, bedeutend höher als bei Acetaten anderer Glucoseanhydride. Die glatte B. des  $\beta$ -Methylglucosids III. aus I. würde zur Annahme führen, daß in der  $\beta$ -Glucose die beiden OH-Gruppen an den C-Atomen 1 u. 2 auf der gleichen Seite stehen. Verschiedene Gründe sprechen aber dafür, daß bei der Anlagerung von  $CH_3$  H an das 1,2-Anhydrid ein Platzwechsel und eine Umlagerung in die Transform stattfindet. Die bei der Aufspaltung und Anlagerung des 1,2-Anhydrids gemachten Feststellungen stehen im Einklang mit den von BERGMANN u. SCHOTTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1564; C. 1921. III. 777) beim Studium des Glucals u. seines Oxydationsprod. ermittelten Tatsachen, sie weisen dagegen auf eine Unstimmigkeit der Deutungen von PICTET u. CASTAN (Helv. chim. Acta 3. 465; C. 1920. III. 879) welche das Glucosan als 1,2-Anhydrid der Glucose auffaßten.



3,5,6-Triacetat des Glucose-1,2-anhydrids,  $C_{12}H_{16}O_8$  (I). B. beim 2—3stdg. Durchleiten von trockenem  $NH_3$  durch eine Suspension von Triacetochlorglucose in Bzl. Es erfolgt dabei Umsetzung unter Abscheidung von  $NH_4Cl$ , während I. in Lsg. geht. Die benzolische Lsg. wird über  $H_2SO_4$  von  $NH_3$  befreit. Durch Zugabe von PAe. entfernt man eine Cl-haltige Beimengung, konz. das Filtrat im Vakuum, wonach bei Zugabe von PAe ein allmählich erstarrendes Öl ausfällt. Ausbeute 6 g. Krystalle aus Bzl. oder Bzl. + PAe. oder Essigester + PAe. Schiefwinklige Tafeln, aus Bzl. in großen, gezackten Drusen, F.  $59,5^\circ$ , nach vorübergehendem Sintern bei  $57,5^\circ$ .  $[\alpha]_D^{18}$  in benzolischer Lsg. =  $+106,5^\circ$ . Ll. in organ. Lösungsm., mit Ausnahme von  $CS_2$  und PAe. W. löst langsam unter Umwandlung. FEHLINGSche Lsg. wird beim Erwärmen stark reduziert.  $KMnO_4$  wird in der Kälte nicht entfärbt. Essigsäureanhydrid reagiert bei Zimmertemp. sehr langsam. In der Hitze entstehen in W. unl. Prodd. mit unscharfem F.  $90-99^\circ$ , aus welchem durch Krystallisation aus A.  $\alpha$ -Pentaacetylglucose vom F.  $113^\circ$  abgetrennt werden kann. —  $\alpha$ -3,5,6-Triacetylglucose,  $C_{12}H_{18}O_9$  (II), B. aus I. beim Stehen mit der 5-fachen Menge W. bei Zimmertemp. Das zum Sirup eingedampfte Reaktionsprod. krystallisiert langsam. Die bröckelige M. wird in der 50-fachen Menge Ä. gelöst. Bei der Konz. erfolgt Abscheidung büschelförmiger Nadeln.  $[\alpha]_D^{18}$  in Essigester =  $+139,6^\circ$ . Die Drehung geht innerhalb 10 Tagen zurück. Feine Nadeln, F.  $113-115^\circ$ . Zll. in W. und mit W. mischbaren organ. Lösungsm., wl. in Bzl. oder Ä. Bei der Acetylierung erhält man statt reiner  $\alpha$ -Pentaacetylglucose 3,5,6-Triacetat des  $\beta$ -Methylglucosids,  $C_{13}H_{20}O_9$  (III). Man läßt I. über Nacht mit  $CH_3J$  stehen und verdunstet die Lsg. Der Rückstand krystallisiert aus Ä. in gedrungenen Nadeln, F.  $96-98^\circ$ , etwas l. in W., ll. in organ. Lösungsm., weniger l. in Ä., l. in Essigester.  $[\alpha]_D^{17}$  in Essigester =  $+9,4^\circ$ . Leitet man in die methylalkoh. Lsg. von I.  $NH_3$ , so werden die Acetylgruppen abgespalten u. man kann in fast quantitativer Ausbeute reines  $\beta$ -Methylglucosid isolieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 245—62. 6/10. [26/7.] 1922. Tübingen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Karl Freudenberg und Fritz Brauns, Zur Kenntnis der Acetonzucker.

I. Umwandlungen der Diacetonglucose. Diacetontoluolsulfoglucose (II) (vgl. FREUDENBERG und IVERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 929; C. 1922. I. 1197) liefert bei 20-std. Kochen mit Hydrazin in der Hauptsache Diacetonhydrazinoglucose (III), die bei der Oxydation in geringer Menge (5—10%) Diacetonglucose ohne Anzeichen eines Isomeren zurückliefert. Diese Umwandlung erschiene einfacher, wenn Diacetonglucose nicht Formel I, sondern Formel IV. besäße, der stereochemische

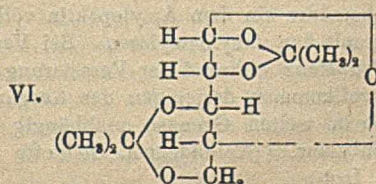
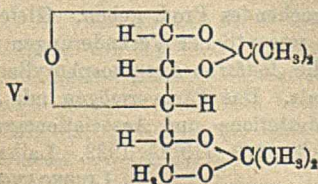
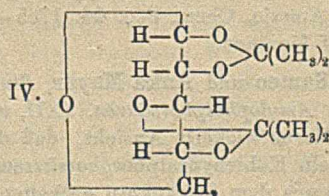
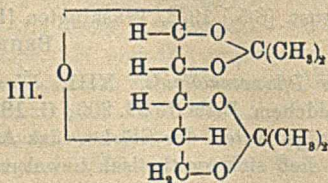
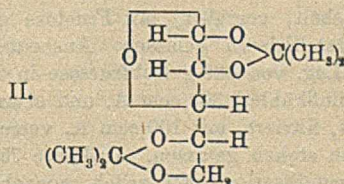
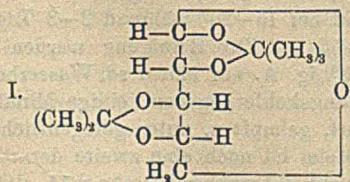




Bedenken nicht entgegenstehen. Ein öliges, im Hochvakuum destillierbares Nebenprod., das FEHLINGSche Lsg. erst nach der sauren Hydrolyse reduziert und als *Diacetondesoxyglucose* betrachtet werden kann (etwa Formel V.), wurde noch nicht rein erhalten. Neben der Hydrazinverb. entsteht mit 20% Ausbeute *Diacetonglucoenose* (VI.), die durch Hydrierung in *Diacetondesoxyglucose* (Formel V. oder stereoisomere Formel) übergeht. — Diacetontoluolsulfoglucose zerfällt mit N-Amalgam glatt in Diacetonglucose und Toluolsulfinsäure.

Experimentelles. *Diacetonhydrazinoglucose*,  $C_{12}H_{22}O_5N_2$  (III). Ausbeute 60%. F. 96–97°. Ll. in W.,  $CH_3OH$ , A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. Zers. sich an der Luft unter Gasentw. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte.  $[\alpha]^{17}_{Hg}$  (gelb) = +83,4° (in W.; 0,1180 g in 1,1966 g Lsg.). In Aceton, mit dem die Base unter B. der Acetonverb. reagiert, ist  $[\alpha]^{17}_{Hg}$  (gelb) = +163,6° (0,0724 g in 0,9296 g Lsg.). — *Benzalderiv.*,  $C_{19}H_{16}O_5N_2$ . Sternförmig angeordnete Prismen aus verd.  $CH_3OH$ . F. 99–100°. Lk., außer in Lg. und W.,  $[\alpha]^{20}_{Hg}$  (gelb) = +144,2° (0,1034 g in 2,1627 g Acetylentetrachloridlsg.). — *Diacetonglucoenose*,  $C_{12}H_{18}O_6$  (VI). Nadeln aus W. Leichtflüchtig mit W.-Dampf und an der Luft. F. 51°. Ll. in organischen Lösungsm., wl. in W.,  $[\alpha]^{17}_{Hg}$  (gelb) = +21,56° (0,0842 g in 0,9599 g alkoh. Lsg.). Entfärbt Bromwasser. Mit w. verd. Mineralsäuren tritt Gelbfärbung ein, worauf FEHLINGSche Lsg. schon in der Kälte reduziert wird. — *Diacetondesoxyglucose*,  $C_{12}H_{20}O_6$  (V.). Aus der Enose mit Pt-Mohr in Essigsäuremethylester. Prismen aus W., F. 80°. Löslichkeit wie bei der Enose, geringer in niedrig sd. PÄe., größer in W.  $[\alpha]^{15}_{Hg}$  (gelb) = -34,60° (0,1088 g in 0,9433 g alkoh. Lsg.),  $[\alpha]^{20}_{Hg}$  (gelb) = -61,9° (0,0490 g in 1,5510 g wss. Lsg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3233–38. 14/10. [7/8.] 1922. Freiburg i. B., Univ.) RICHTER.

Karl Freudenberg und Olof Svanberg, *Zur Kenntnis der Acetonzucker*. II. *Diacetoncylose*. (I. vgl. FREUDENBERG und BRAUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3233; vorst. Ref.) *Diacetonarabinose* kann unter der Voraussetzung, daß Aceton nur benachbarte Hydroxyle angreift, nur Formel I. oder II. besitzen. Kann dagegen das Aceton einen Sechsring bilden, so ergibt sich Formel III. Die Hypothese von IRVINE und HOGG (Journ. Chem. Soc. London 105. 1386; C. 1914. II. 467), daß



bei der *Diacetonglucose* das C-Atom 6 frei ist, läßt sich bei Xylose prüfen. Diese liefert nun eine Diacetonylose (IV.—VI.), woraus in der Tat folgt, daß die C-Atome 1—5 zur Aufnahme von 2 Acetonresten befähigt sind. Ob aber die Glucose hier- von Gebrauch macht, ist zu bezweifeln. — *Diacetonylose*,  $C_{11}H_{18}O_5$ . 10 g Xylose wurden mit einer Lsg. von 4,2 g HCl Gas in 500 ccm Aceton 20 Stdn. geschüttelt, wobei ein Teil der HCl unter B. eines nicht faßbaren Zwischenprod. gebunden wird. Farbloses Öl,  $K_{p.,5}$  85—87°. Ll. in organ. Lösungsm., in W. 30:1. Die spezifische Drehung der 3%ig. wss. Lsg. beträgt nach 30 Min. +13,8°, nach 100 Min. +13,2°, Endwert nach einigen Tagen -1,3°. FEHLINGSche Lsg. wird erst nach der sauren Hydrolyse reduziert. Bei der Dest. der rohen Diacetonylose hinterbleibt eine chlorfreie glasige, in Ä. wl. M., die sich durch Aceton + HCl zum Teil in Diacetonylose verwandeln läßt. — Die Darst. der Diacetonylose gelingt auch durch Schütteln von Xylose mit Aceton und Naphthalin- $\beta$ -sulfosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3239—42. 14/10. [7/8.] 1922. Freiburg i. Br., Univ.) Rt.

**T. Swann Harding**, *Die Darstellung von Fructose*. 14—18% reiner *d*-Fructose,  $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ , kann, unter Gewinnung einer guten Ansbeute an *d*-Glucose als Nebenprod., aus Rohrzucker nach folgendem Verf. gewonnen werden: Lsg. von 2000 g guten Rohrzuckers in 6000 ccm dest. W., deren optische Aktivität gemessen ist, wird während 18 Stdn. unter Zugabe von 2 ccm Eg. mit Invertase bei 20—30° invertiert, worauf die VENTZKE-Ablesung fast genau  $\frac{1}{3}$  der ersten Ablesung betragen soll, aber negativ statt positiv. Nach Zugabe einiger g Entfärbungskohle wird filtriert und die farblose Lsg. sofort bei möglichst niedriger Temp. an einer guten Wasserpumpe (710—740 mm Unterdruck) langsam zu einem Sirup von 90 bis 95% Trockensubstanz eingedampft, ausgegossen, mit 2 Vol. Eg. gemischt und nach Abkühlen mit Glucose geimpft. Nach 3—4 Tagen sollen bei 15—20° 36—37,5% trockener *d*-Glucose (auf angewandten Rohrzucker berechnet) auskristallisiert sein: ist der Betrag kleiner, so sinkt auch nachher die Ansbeute an Fructose. Das Filtrat wird 2-mal im Vakuum bei niedriger Temp. nach Versetzen mit je 2 Vol. dest. W. erst zu einem dünnen, dann zu einem dicken Sirup von 90—95% eingedampft. Dieser wird in eine 2-l-Destillierflasche gegeben, entwässert, das gleiche Vol. Eg. zugeben, verrührt, mit Fructose geimpft und bei 15—20° während 2—3 Tagen auskristallisieren gelassen. Ausbeute 23,5—28%. — Zur Reinigung werden zu einer Lsg. von 400 g Rohfructose in 200 ccm 75%ig. A. auf einem sd. Wasserbade (Rückflußkühler) 300 ccm A. und etwas Entfärbungskohle gegeben, einige Minuten erhitzt, filtriert, mit 100 ccm A. versetzt, gerührt, geimpft u. unter gelegentlichem Rühren stehen gelassen. Ausbeute 75—80%. Meist ist noch eine zweite derartige Umkristallisation erforderlich, wonach Ausbeute auf Rohrzucker berechnet 14—18%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1765—68. August. [8/5.] 1922. Washington [D. C.], Univ. of Montana.)  
BEHRLE.

**M. Samec und Anka Mayer**, *Studien über Pflanzenkolloide*. XIII. Über synthetische Amylophosphorsäuren. (XII. vgl. Kolloidchem. Beihefte 14. 209; C. 1922. I. 854.) Die entwickelte Ansicht, daß der gallertige Anteil der Stärke, das Amylopektin, ein Kohlehydratphosphorsäureester sei, ließ sich synthetisch beweisen, indem die aus dem Stärkekorn enthaltenen Erythroamylosen bei der Veresterung mit Phosphorsäure ein dem Amylopektin völlig entsprechendes Prod. geben. Gleiches gelang mit den Amyloamylosen. Bei Vermeidung wesentlicher Veränderungen der Grundsubstanz während der Veresterung gleicht die Jodfarbe des phosphorylierten Prod. vollkommen derjenigen des Ausgangsmaterials. Das Färbvermögen mit Jod ist also in weiten Grenzen unabhängig vom Hydratations- und Assoziationsgrade der Substanz. (Kolloidchem. Beihefte 16. 89—98. 1/9. [19/2.] 1922. Laibach, Chem. Inst.)  
LIESEGANG.

Edith Hilda Usherwood, *Tautomerie von Dyaden*. Teil I. *Feststellung tautomerer Gleichgewichte in Blausäure*. Bisher konnte mit keiner der angewandten Methoden entschieden werden, ob *Blausäure* ein Nitril, ein Isonitril oder ein Gleichgewichtszustand der beiden ist. Nun muß ein Gleichgewichtszustand sich mit der Temp. um einen Betrag ändern, der abhängt von der Reaktionswärme  $q$ :  $\text{HCN} = \text{HNC} + q$ . Aus thermochemischen Messungen ist  $q = -7000$  Grammcalthorien für das Gramm. ermittelt. Da dieser Wert außerordentlich groß gegenüber der wahren spezifischen Wärme (in der Größenordnung von 10 Calorien) ist, muß schon eine kleine Verschiebung des Gleichgewichts durch Erhöhung der Temp. wesentlich beitragen zum Betrag an Wärme, der sonst genügt haben würde, um die Temp. um  $1^\circ$  zu ändern. Es muß daher die scheinbare spezifische Wärme bedeutend größer sein als die wahre spezifische Wärme um einen bestimmten Betrag der Reaktionswärme  $q$ ; z. B. bei  $T = 400^\circ$  ( $127^\circ$ ) würde bei einem Gemisch gleicher Teile der beiden Isomeren die beobachtete spezifische Wärme 45 Calorien, die wahre spezifische Wärme aber bloß 7 Calorien sein. Sollte auch der Betrag an HNC im Gemisch zu klein sein, um aus thermischen Daten bestimmt werden zu können, so müßte man ihn doch aus der Tatsache finden können, daß nach Berechnung mittels angegebener Gleichungen die Abweichung der gefundenen spezifischen Wärme des Gleichgewichts in Dampfform von dem asymptotischen Wert bei niederen Temp., z. B. bei  $227^\circ$ , 3,7-mal größer ist als bei  $127^\circ$  für den Fall, daß das Gemisch aus fast reinem HCN besteht, während für das fast reine HNC die betreffende Zahl 0,11 wäre.

Abweichungen der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ( $C_v$ ) müssen ähnliche Abweichungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck ( $C_p$ ) entsprechen, was dann auch im Verhältnis  $\gamma = C_p/C_v$  zum Ausdruck kommt. Da die für die NERNSTSCHE Gleichung für  $\gamma$  nötigen kritischen Konstanten für Blausäure nicht bestimmt sind, wurde die allgemeine Gleichung errechnet:

$$\gamma = \frac{Mc^2}{RT} (1 + \alpha)^2,$$

worin  $(1 + \alpha)$  den Betrag angibt, um den die beobachtete Dichte eines Gases größer als der theoretisch berechnete Wert ist (dieser = 1 gesetzt). — Die Best. der Dampfdichte der reinen Blausäure nach DUMAS ergab bei  $175^\circ$  den Wert 0,932 (Luft = 1), Werte bei anderen Temp. sind in einer Tabelle verzeichnet. —  $C_p/C_v$  wurde nach KUNDT ermittelt und berechnet nach der Formel:

$$\gamma_{\text{HCN}} = \gamma_{\text{Luft}} \left( \frac{\lambda/2_{\text{HCN}}}{\lambda/2_{\text{Luft}}} \right)^2 \times \frac{d^2}{0,932},$$

worin  $\lambda/2$  die halbe Wellenlänge des Gases und  $d$  der Durchmesser der benutzten Röhren (1,4, bezw. 1,05 cm) ist. — Durch Interpolieren der Versuchsergebnisse auf die Temp. 227 und  $127^\circ$  ergab sich, daß das obige Verhältnis 3,6 betrug, so daß das Dampfgemisch aus fast reinem HCN besteht, dem höchstens einige  $\frac{1}{10}\%$  HNC beigemischt sind. Ist dieses Ergebnis infolge mehrerer Gründe nicht sehr genau, so ist doch unzweifelhaft festgestellt, daß Blausäure ein Gleichgewichtsgemisch mit überwiegend HCN ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1604—12. Aug. [9/6.] 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.)

BEHRLE.

F. P. Venable und E. O. Moehmann, *Zirkonferrocyanide und -ferricyanide*. Bei Zugabe von  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  zu Lsgg. von Zirkonsalzen fallen Ndd. von an der Luft unbeständigen basischen Zirkonferrocyaniden, deren Zus. vom Grade der Hydrolyse abhängt. So gibt eine frisch bereitete Lsg. von  $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  eine Verb. der Formel  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot (\text{ZrO})_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und eine, die durch Kochen hydrolysiert wurde, eine Verb. der Formel  $9\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{ZrO})_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . — In frischen Lsgg. von Zirkonylchlorid erzeugt K-Ferricyanid keinen Nd., nach dem Kochen wird die basische Verb.

21ZrO(OH)<sub>3</sub>, 2(ZrO)<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ausgefällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1705—7. Aug. [7/6.] 1922. Chapel Hill [North Carolina].) BEHLE.

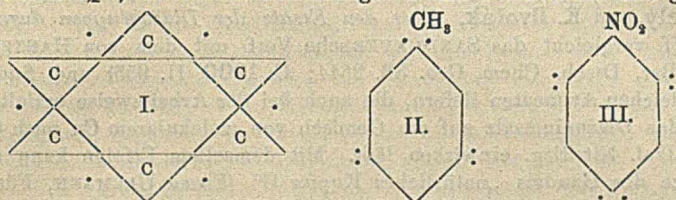
**Horace L. Wells**, *Eine Erörterung über Tripelsalze*. (Vgl. WELLS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 3. 417; C. 1922. III. 1035.) Vf. zeigt, daß viele der bisher dargestellten Tripelsalze sich in verhältnismäßig wenige Verbindungstypen einordnen lassen. Er erwähnt die Typen Cs<sub>3</sub>Me<sub>2</sub><sup>II</sup>Au<sup>III</sup>Cl<sub>13</sub>, bzw. Cs<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Au<sup>III</sup>Cl<sub>13</sub>, Alk<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Me<sub>3</sub><sup>I</sup>(SCN)<sub>6</sub>, Cs<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Me<sub>3</sub><sup>I</sup>(SCN)<sub>7</sub>, Alk<sub>4</sub>BaAg<sub>3</sub>(SCN)<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O, Alk<sub>3</sub>Me<sup>II</sup>Ag(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O und Alk<sub>2</sub>NaMe<sup>III</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (Alk = Alkali), während sich für einige andere Tripelsalze keine einigende Formel aufstellen läßt; so gibt es z. B. vier verschiedene Cs-Cd-Ag-Rhodanide, von denen nur zwei zu den oben angegebenen Gruppen gehören, und vier verschiedene Cs-Zn-Ag-Rhodanide, die hinsichtlich ihrer Zus. überhaupt keine Verwandten besitzen. Auch einige Mineralien faßt Vf. als Tripelsalze auf und versucht sie zu gruppieren. Alle Verbb., die sechs oder zwölf negative Radikale besitzen, sind nach seiner Meinung Komplexsalze. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 4. 27—30. Juli [März] 1922. New Haven, Conn. YALE Univ.) DEHN.

**C. Matignon** und **M. Fréjacques**, *Untersuchung über die Umwandlung des Ammoniumcarbamates in Harnstoff*. Der Inhalt der Arbeit ist bereits in einer früheren Abhandlung (Ann. de Chimie 17. 257; C. 1922. III. 1156) veröffentlicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 394—412. Mai [26/3.] 1922.) SIELISCH.

**N. D. Zelinsky** und **E. F. Dengin**, *Synthese von Oxyaminosäuren und die Aminosäure aus Methylcyclopropylketon („Acetyltrimethylen“)*.  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -oxypropionsäure ( $\alpha$ -Methylserin), CH<sub>2</sub>(OH)·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)·COOH. Aus Acetylcarbinol-acetat [aus K-Acetat mit Chloraceton nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 59. 786), Kp.<sub>19</sub> 82°, Kp. 174—175°] oder dem daraus durch Verseifung entstehenden Acetol (Kp.<sub>60</sub> 55—60°) bei Einw. von KCN und NH<sub>4</sub>Cl. F. 243° (Zers.), durchsichtige Täfelchen, l. in W., unl. in A. — *Cu-Salz*, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cu, 2H<sub>2</sub>O. Blaue, in W. ll. Nadelchen. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -oxy-n-valeriansäure ( $\alpha$ -[ $\beta'$ -Oxy-n-propyl]-alanin), CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)COOH. Aus Hydroacetylaceton (Kp.<sub>17</sub> 76°) mit KCN und NH<sub>4</sub>Cl. Aus A. Nadeln, F. 232—233°. — *Cu-Salz*, (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cl, ll. in W. und A. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl- $\delta$ -oxy-n-valeriansäure ( $\alpha$ -[ $\gamma'$ -Oxy-n-propyl]-alanin), C<sub>2</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, 1/2 H<sub>2</sub>O. Aus  $\gamma$ -Aceto-n-propylalkohol (dargestellt nach LIPP [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1196], Ausbeute 50%, Kp.<sub>45</sub> 122—123°) mit KCN und NH<sub>4</sub>Cl. Nadeln, l. in W., unl. in A., F. 198—200°, säuerlicher Geschmack. Beim Trocknen scheint B. von Lacton einzutreten. — *Cu-Salz*, (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cu, H<sub>2</sub>O. Körnige M., bei 110° teilweise Zers. —  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl- $\epsilon$ -oxy-n-capronsäure ( $\alpha$ -[ $\delta'$ -Oxy-n-butyl]-alanin), CH<sub>2</sub>OH[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)COOH. Aus  $\delta$ -Aceto-n-butylalkohol (Kp.<sub>14-15</sub> 111—113°) wie oben. Täfelchen aus W., F. 224—226°. — *Cu-Salz*, (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cu, 2H<sub>2</sub>O, blau. — *Methylcyclopropylaminocessigsäure* ( $\alpha$ -Cyclopropylalanin), [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH·C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)COOH. Aus Acetyltrimethylen (Kp. 113°, dargestellt aus  $\gamma$ -Aceto-n-propylchlorid [Kp.<sub>30</sub> 71—72°] mit KOH) mit KCN u. NH<sub>4</sub>Cl entsteht das Nitril, das mit HCl verseift wurde u. über das Hydrochlorid die freie Säure gab. Nadeln aus W., ll. in W. u. A., F. 273—275° in zugeschmolzener Capillare. Sublimiert ab 110° ohne Zers. Schmeckt ziemlich süß, riecht deutlich nach Milch. — *Cu-Salz*, (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>Cu, 2H<sub>2</sub>O, blauviolette Täfelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3354—61. 14/10. [25/7.] 1922. Moskau, Univ.) BEHLE.

**Ernest C. Crocker**, *Anwendung der Octettheorie auf einkernige aromatische Verbindungen*. Vf. entwickelt die Octet- oder LEWIS-LANGMUIRSche Theorie dahin, daß es für die organische Chemie eher angängig ist, anzunehmen, daß die 8 Elektronen des Octets in 4 Paaren an den Spitzen eines Tetraeders angeordnet sind anstatt der gebräuchlichen Anschauungsform, daß die 8 Elektronen als Ecken eines Würfels existieren. Es wird eine Benzolformel nach der Octettheorie aufgestellt,

die mehr oder weniger eine Interpretation der BAEYER'schen zentrischen Formel ist, wenn auch letztere wie die Formeln von KEKULÉ u. DEWAR als instabil angesehen werden. Diese neue Anordnung ist ein Ring von 6 C-Atomen, von denen jedes mit seinem benachbarten C- und dem H-Atom einfach gebunden ist. Die übrigen 6 Elektronen, die der vierten Kohlenstoffvalenz entsprechen, liegen zwischen den C-Atomen in der Ringebene (I). Diese 6 „aromatischen“ Elektronen werden nur dann als in stabilem Gleichgewicht befindlich angesehen, wenn sie bei den C-Atomen 1, 3, 5 oder 2, 4, 6 paarweise angeordnet sind, bzw. im Falle des Benzols oszillieren. Substituenten im Benzolkern beeinflussen diese Elektronenpaare, und zwar ziehen solche mit starker positiver Ladung die Elektronen näher zu sich heran, als es das ursprünglich vorhandene H-Atom getan hatte, und begünstigen so das „Muster *o,p*“, in dem die *m*-Stellungen 3 und 5 durch die dort gruppierten



Elektronen „verschlossen“ sind. Von diesem stark positiven Einfluß sind Substituenten mit mehr als 5 Kernladungen im Octet, das an den Ring anstößt, zuzüglich seiner zugehörigen H-Atome (z. B. Toluol) (II.). Substituenten mit weniger als 5 Kernladungen, wie Nitrobenzol (III.), begünstigen das „Muster *m*“. Über diese Wrkkg. legt sich aber noch der Einfluß der allgemeinen Polarität des Ringes, da z. B. stark negative Substituenten das Freiwerden von H in *m*- und *p*-Stellung verhindern, und der Einfluß lokaler Wrkkg. von Gruppen wie z. B. sterischer Hinderung bei *o*-Substitution. Addition jeglicher Art hebt die aromatische Struktur des Restes des Ringes auf. Ebenso wie für Bzl. geben auch die für *Pyridin*, *Thiophen*, *Furan* und *Pyrrrol* gegebenen Formelbilder auffallende Übereinstimmung zwischen angenommener Struktur und tatsächlichem Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1618—30. Aug. 1922. [24/1. 1921.] Cambridge [Massachusetts].) BEHRLE.

Lucius A. Bigelow, *Eine Studie über die Oxydation von Seitenketten mit Kaliumpermanganat*. Teil II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1559; C. 1920. I. 367.) Vf. vergleicht die Beeinflussung der Oxydation der isomeren *Bromtoluole* mit  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. durch Variation der Konz. an Alkali und an  $\text{KMnO}_4$ , durch Verdünnung und durch Rühren. — Allmählich ansteigende Alkalikonz. ist ungünstig bei der Rk., indessen ist eine leicht alkal. Lsg. besser als völlig neutrales Medium. Zunehmende Verdünnung wie auch Überschuß an  $\text{KMnO}_4$  sind in allen Fällen vorteilhaft. Während die *Bromtoluole* wesentlich zum selben Betrag oxydiert werden, fällt die Ausbeute an *Brombenzoesäure* von *p*  $\rightarrow$  *m*  $\rightarrow$  *o*. Ggw. von Alkali begünstigt stark die Oxydation der *o*- und *p*-Nitrotoluole (siehe Teil I), welche Wrkkg. bei den entsprechenden *Bromtoluolen* fehlt. — *o*-*Bromtoluol*. Aus *o*-Toluidin durch Diazotieren mit  $\text{NaNO}_2$  in wss. HBr (D. 1,49, Kp. 123—124°) und Zufügen von Cu-Pulver. Kp. 181—182° (korr.), Ausbeute 40%. — *m*-*Bromtoluol*. Aus *p*-Toluidin durch Acetylieren, Bromieren und Verseifen zu *m*-Brom-*p*-toluidin, das weiterhin diazotiert und mit Cu Pulver behandelt wird. Kp. 183—184° (korr.). Ausbeute 36%, auf Toluidin berechnet. — *p*-*Bromtoluol*. Aus *p*-Toluidin nach SANDMEYER mit sd.  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Lsg. F. 26°, Kp. 184—185° (korr.). Ausbeute ca. 70%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2010—19. Sept. 1922. [15/12. 1921.] Providence [Rhode Island], BROWN-Univ.) BEHRLE.

J. J. Sudborough und R. C. Shah, *Versuche über den Einfluß von s. Trinitro-*  
V. 1.

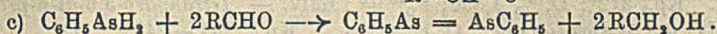
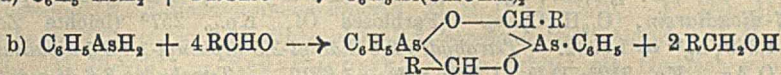
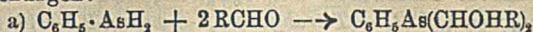
benzol auf Reaktionen, an denen Arylamine beteiligt sind. Es wurde die katalytische Wrkg. von J<sub>2</sub> u. s. Trinitrobenzol auf verschiedene Rkk. untersucht. Diese Rkk. waren 1. Alkylierung von Arylaminen durch Kondensation mit einem Alkohol, z. B. Anilin und CH<sub>3</sub>OH. Es zeigte sich dabei, daß nur J<sub>2</sub> katalytisch wirkt, während die Rk. bei Ggw. von s. Trinitrobenzol genau so verläuft wie ohne Katalysator. — 2. Kondensation zweier primärer Arylamine mit einem sekundären Arylamin; z. B. Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin. Auch hier zeigt s. Trinitrobenzol keine katalytische Wrkg. — 3. B. von Ketoanilen aus primärem Arylamin und Keton, z. B. Diphenylketoanil aus Anilin und Benzophenon. Keine Wrkg. von s. Trinitrobenzol. — 4. Auch bei der B. von Thiodiphenylamin und bei der Acylierung von Anilin hat s. Trinitrobenzol keine Wrkg. (Journ. Indian Inst. of Science 5. 29—34. 1922. Bangalore, Ind. Inst. of Science. Sep. v. Vf.) MARK.

V. Veselý und K. Dvořák, Über den Ersatz der Diazogruppen durch Nitrogruppen. Vf. vergleicht das SANDMEYERsche Verf. mit dem von HANTZSCH und BLAGDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2544; C. 1900. II. 955) und findet, daß beide die gleichen Ausbeuten liefern, die auch bei der Arbeitsweise erzielt werden, wenn man das Diazoniumsalz auf ein Gemisch von molekularem Cu nach GATTERMANN mit alkal. Nitrilsg. einwirken läßt. Mit demselben Erfolge kann auch die Kupferbronze des Handels „natürliches Kupfer C“ (Firma ULLMANN, Fürth) Verwendung finden. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 31. 421—24. Mai [8/3.] 1922. Brno [Tschechoslowakei], Polytechn. Hochschule.) SIELISCH.

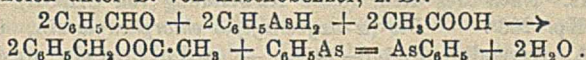
A. Bernton, Diphenylphosphorsäure, ein Reagens auf Aminogruppen. Aus Glykokollkupfer und Diphenylphosphorsäurechlorid in Bzl. wurde beim Schütteln mit W. Glykokolldiphenylphosphat, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NPO<sub>6</sub> = O:P(O·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH, erhalten. Quadratische Tafeln aus A, F. 177—178°. Es entstand auch beim Vermischen äquivalenter Mengen Glykokoll u. Diphenylphosphorsäure in W. und Verdunsten. Ein analoges Salz resultiert beim Vermischen äquivalenter Mengen Anilin und Diphenylphosphorsäure, F. 165°, schon von WALLACH u. HEYMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1236) aus Anilin, Phenol und POCl<sub>3</sub> dargestellt. NaOH zers. das Salz unter B. von diphenylphosphorsaurem Na entgegen ihren Angaben. — Da auch andere Aminosäuren ähnliche Salze, in Ä. wl., geben, so kann Diphenylphosphorsäure als allgemeines Reagens auf Aminogruppen dienen. — Alanindiphenylphosphat, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>NPO<sub>6</sub>, voluminöser Nd., F. 193°. — Leucindiphenylphosphat, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>NPO<sub>6</sub>, verfilzte Nadeln, F. 217°. — Glutamindiphenylphosphat, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>PO<sub>7</sub>, verfilzte Nadeln, F. 137°. — Glycylglycindiphenylphosphat, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>PO<sub>7</sub>, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, F. 178°. — Methylamindiphenylphosphat, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NPO<sub>4</sub>, beim Einleiten von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-Dampf in die wss. Lsg. von Diphenylphosphorsäure und Aufbewahren im Exsiccator. Wasserhelle Tafeln, F. 78—79°, luftbeständig. — Diäthylamindiphenylphosphat, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>NPO<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 126°. — Ammoniumdiphenylphosphat, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NPO<sub>4</sub>, F. 130°. Keine Rk. der Säure mit Amiden. — Diphenylphosphorsäure (vgl. HOEFLAKE, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 36. 24; C. 1916. II. 382). Beste Darst. und Reinigung über das Na-Salz, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>PO<sub>4</sub>Na (vgl. RAPP, LIEBIGS Ann. 244. 158), dicke Tafeln, schm. bei 70° im Krystallwasser, auch Nadeln. Scheint mit 5 Mol. W. zu krystallisieren, verwittert leicht. Beste Darst. durch Zutropfen von Diphenylphosphorsäurechlorid zu NaOH, dann Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Lsg. — Ag-Salz (vgl. GLUTZ, LIEBIGS Ann. 143. 193). Fadenförmige, in W. swl., voluminöse Krystalle, etwas lichtempfindlich, F. 213°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3361—65. 14/10. [21/8.] 1922. Stockholm, Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Charles Shattuck Palmer und Roger Adams, Die Reaktionen der Arsine. II. Kondensation von aromatischen primären Arsinen mit Aldehyden. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2375; C. 1921. I. 353.) Primäre Arylarsine und Alde-

hyde reagieren miteinander, je nach den Bedingungen, im Sinne folgender drei Gleichungen:



*Aliphatische und aromatische Aldehyde* kondensieren sich mit *aromatischen primären Arsinen* bei Ggw. von konz. HCl bei Zimmertemp. zu *Verbb. der Formel*  $C_6H_5As(CHOHR)_2$ , aliphatische Aldehyde bei Ggw. von wasserfreiem HCl zu *Tetrahydrodioxidiarsinen*; letztere Verbb. aus aliphatischen Aldehyden entstehen auch aus ersteren durch Einw. von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder wasserfreiem HCl. — Die Verbb.  $RAs(CHOHR)_2$  aus aliphatischen Aldehyden oxydieren sich leicht an der Luft zu Arylarsensäuren und Aldehyden. Die Tetrahydrodioxidiarsine, besonders dasjenige, welches bei Anwendung von  $CH_2O$  entstanden ist, oxydieren sich an der Luft zu Arylarsinoxyden und Aldehyden. — Mit Halogenen,  $PCl_5$  u.  $C_6H_5AsCl_2$  reagieren die Verbb. so, als ob sie mechanische Gemische von Aldehyd und Arsin darstellten. — Die Verbb. können mit einer äth. Jodlsg. titriert werden. — Die Verbb. bilden unbeständige Additionsprodd. mit Halogensäuren u. beständige Prodd. mit  $H_2PtCl_6$ . — Die Tetrahydrodioxidiarsine bilden Doppelsalze mit  $H_2PtCl_6$  u.  $CuCl_2$ . — Aromatische primäre Arsine reduzieren aromatische Aldehyde zu Alkoholen unter B. von Arsenobenzol; z. B.:



Experimentelles. *Phenylarsin*,  $C_6H_5AsH_2$ .  $D_{25}^{25}$  1,349;  $n_D^{25}$  = 1,6082. — Allgemeine Methode zur Darst. von *Aryl-bis- $\alpha$ -Oxyalkylarsinen* (vgl. Gleichung a). Unter Rühren und Durchleiten von  $CO_2$  gibt man zu der eisgekühlten Mischung von 100 g Arylarsin (1 Mol.) und einigen cem konz. HCl tropfenweise 2 Mol. Aldehyd (einfach oder polymerisiert). Nach dem Durchschütteln mit etwas geschmolzenem  $K_2CO_3$  dest. man unter vermindertem Druck. — Die Verbb. sind unl. in W., ll. in organischen Lösungsm. Sie sind vollkommen beständig gegenüber verd. Alkalien, selbst beim Kochen, werden auch durch verd. Säuren nicht zerlegt. *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)-phenylarsin*,  $C_6H_5As(CHOCH_2)_2 = C_{10}H_{15}O_2As$ . Farbloses Öl,  $Kp_{22}$  175–176°;  $D_{25}^{25}$  1,252;  $n_D^{25}$  = 1,5619. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-propyl)phenylarsin*,  $C_{11}H_{17}O_2As$ ,  $Kp_{24}$  196–197°;  $D_{25}^{25}$  1,176;  $n_D^{25}$  = 1,5425. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-butyl)phenylarsin*,  $C_{14}H_{21}O_2As$ .  $Kp_{10}$  187°;  $D_{25}^{25}$  1,116;  $n_D^{25}$  = 1,5271. — *Bis-( $\alpha$ -oxyisovaleryl)phenylarsin*,  $C_{16}H_{27}O_2As$ .  $Kp_8$  170°;  $D_{25}^{25}$  1,079;  $n_D^{25}$  = 1,5202; aus Ä. Nadeln, F. 62°. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-heptyl)phenylarsin*,  $C_{20}H_{33}O_2As$ .  $Kp_3$  263–264°;  $D_{25}^{25}$  1,069;  $n_D^{25}$  = 1,4650. Wird in einer Kältemischung fl. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-arylarsine*. Man leitet einige Minuten lang in eine Lsg. von 2 Mol. Aldehyd in der fünffachen Menge trockenem Ä. trockne HCl und fügt dann unter Durchleiten von  $CO_2$  das Arsin hinzu. Die nebenher entstandene Arylarsensäure entfernt man durch verd. Alkali. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)phenylarsin*,  $C_6H_5As(CHOHC_6H_5)_2 = C_{20}H_{19}O_2As$ . Aus Chlorbenzol seidige Nadeln, F. 193°. Unl. in W., etwas l. in h. Ä. und Ä., leichter l. in h. Bzl. und Chlorbenzol. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-p-chlorbenzyl)phenylarsin*,  $C_9H_{11}O_2Cl_2As$ . Aus Chlorbenzol Nadeln, F. 164°. Löslicher in organischen Lösungsm. als vorstehende Verb. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-p-methoxybenzyl)phenylarsin*,  $C_{22}H_{25}O_4As$ . Gelbliches Öl. Unl. in W., ll. in organischen Lösungsm. mit Ausnahme von PAe. — *Bis-[o-(carboxymethoxy)- $\alpha$ -oxybenzyl]phenylarsin*,  $C_6H_5As(CHOH \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot COOH(O))_2 = C_{24}H_{27}O_8As$ . Pulver, F. 145–147°. — *Tetrahydro-1,4,2,5-dioxidiarsine*. Nachdem man die Luft in dem eisgekühlten Reaktionsgefäß durch  $CO_2$  verdrängt hat, läßt man  $C_6H_5AsH_2$  einfließen und leitet trockne

HCl durch, während der Aldehyd zutropft. — *Tetrahydro-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{14}H_{14}O_2As_2$ . Man vermischt Paraldehyd mit  $C_6H_5AsH_2$  und konz. HCl.  $Kp._9$  215—216°;  $D_{25}^{25}$  1,547;  $n_D^{25}$  = 1,6522. — *Tetrahydro-3,6-dimethyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{16}H_{18}O_2As_2$ . Farbloses Öl,  $Kp._{10}$  257° (leichte Zers.);  $D_{25}^{25}$  1,369;  $n_D^{25}$  = 1,6332. — *Tetrahydro-3,6-diäthyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{18}H_{22}O_2As_2$ .  $Kp._2$  212°;  $D_{25}^{25}$  1,336;  $n_D^{25}$  = 1,6217. — *Tetrahydro-3,6-di-n-propyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{20}H_{26}O_2As_2$ .  $Kp._2$  241—242°;  $D_{25}^{25}$  1,297;  $n_D^{25}$  = 1,5856. — *Tetrahydro-3,6-diisobutyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{22}H_{30}O_2As_2$ . Fast farbloses Öl, ziemlich beständig an der Luft;  $D_{25}^{25}$  1,296;  $n_D^{25}$  = 1,5869. — *Tetrahydro-3,6-difuryl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsin*,  $C_{22}H_{18}O_4As_2$ . Harte M., unl. in allen Lösungsm. — *p*-Chlorphenylarsine und Derivv. (Mit W. A. Carothers.) *p*-Chlorphenylarsensäure,  $C_6H_4O_2ClAs$ . Aus *p*-Chlor-diazoniumchlorid und  $As_2O_3$ . Aus A. unkrystallisiert, Zers. bei etwa 348°. — *p*-Chlorphenylarsin,  $C_6H_4ClAs$ . Zu 70 g *p*-Chlorphenylarsensäure, 350 g gut amalgamiertem Zinkstaub und 250 ccm  $CH_3OH$  läßt man langsam 1 l konz. HCl zutropfen (alle 3—4 Minuten 1 Tropfen);  $Kp._{88}$  116°;  $Kp._{200}$  159°. Blättchen, F. 30,5 bis 30,7°. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-p-chlorphenylarsin*,  $ClC_6H_4As(CH_2OHC_6H_5)_2$  =  $C_{20}H_{18}O_2ClAs$ . Aus Chlorbenzol seidige Nadeln, F. 218—218,5°. — *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)-p-chlorphenylarsin*,  $C_{10}H_{14}O_2ClAs$ . Farbloses Öl,  $Kp._{23}$  183°;  $D_{25}^{25}$  1,336;  $n_D^{25}$  = 1,5728. — *o*-Chlorphenylarsine und Derivv. (Mit E. E. Parks.) *o*-Chlorphenylarsensäure,  $C_6H_4O_2ClAs$ . Aus h. W. oder verd. A., F. 186—187°. — *o*-Chlorphenylarsin,  $C_6H_4ClAs$ . Nach der Red. (ohne Anwendung von  $CH_3OH$ ) dest. man im Dampfstrom.  $Kp.$  206°. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-o-chlorphenylarsin*,  $C_{20}H_{18}O_2ClAs$ . Aus Ä. oder A. Krystalle, F. 146—147°. — *p*-Tolylarsin und Derivate. (Mit G. O. Burr.) *p*-Tolylarsin,  $C_7H_7As$ . Farblose Fl.,  $Kp._{44}$  113,5°; glänzende Tafeln, F. 20°;  $D_{25}^{25}$  1,295;  $n_D^{25}$  = 1,5891. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-p-tolylarsin*,  $C_{22}H_{21}O_2As$ . Aus Bzl. + A. Nadeln, F. 208°. — *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)-p-tolylarsin*,  $C_{11}H_{17}O_2As$ . Farbloses Öl,  $Kp._{23}$  176—177°;  $D_{15}^{18}$  1,2331;  $n_D^{20}$  = 1,5570. Oxydiert sich leicht an der Luft. — *o*-Tolylarsin und Derivv. (Mit J. S. Pierce.) *o*-Tolylarsin,  $C_7H_7As$ . Farbloses Öl,  $Kp._9$  121°;  $D_{25}^{25}$  1,301;  $n_D^{25}$  = 1,5925; oxydiert sich schnell an der Luft zur *Arsenoverb.*,  $C_{14}H_{14}As_2$ . Aus Bzl., F. 205 bis 208°. — *Bis-( $\alpha$ -oxybenzyl)-o-tolylarsin*,  $C_{21}H_{21}O_2As$ . Aus Ä. Nadeln, F. 140°. — *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)-o-tolylarsin*,  $C_{11}H_{17}O_2As$ . Farbloses Öl,  $Kp._{21}$  165°;  $D_{25}^{25}$  1,244;  $n_D^{30}$  = 1,5573. — Rkk. der Kondensationsprodd.  $C_6H_5As(CHOH)_2$ . Beim starken Erhitzen über freier Flamme zers. sich die Verb. in Aldehyd und Phenylarsin; letzteres wird bei Ggw. von Luft zu Arsenobenzol oxydiert und dieses in Triphenylarsin und As verwandelt. Die Prodd. sind vollkommen beständig gegenüber W., verd. NaOH und k. verd. HCl. Bei Red. und Dehydratationsvers. wurden sie unverändert wiedergewonnen; sie reagieren nicht mit GIBNARD'S Reagens. — *Additionsprodd. von Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)phenylarsin mit HJ*,  $C_{10}H_{15}O_2As$ , HJ. Gelbes Pulver, F. 94—96°, unl. in W., etwas l. in organischen Lösungsm. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-butyl)phenylarsin + HJ*. F. 157—158°. Beständiger sind die *HBr-Additionsprodd.*: *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)phenylarsin + HBr*, F. 117—118°; *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-butyl)phenylarsin + HBr*, F. 111—112°. Die *Additionsprodd. mit  $H_2PtCl_6$*  stellen nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. hellgelbe Pulver dar. — *Bis-( $\alpha$ -oxyäthyl)phenylarsinchloroplatinat*,  $C_{10}H_{15}O_2As_2H_2PtCl_6$ . F. 169—170°. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-propyl)phenylarsinchloroplatinat*,  $C_{12}H_{19}O_2As_2H_2PtCl_6$ . F. 148—149°. — *Bis-( $\alpha$ -oxy-n-butyl)phenylarsinchloroplatinat*,  $C_{14}H_{23}O_2As_2H_2PtCl_6$ . F. 119—121°. — *Bis-( $\alpha$ -oxyisovaleryl)phenylarsinchloroplatinat*,  $C_{16}H_{27}O_2As_2H_2PtCl_6$ . F. 84—85°. — Rkk. der Tetrahydrodioxdiarsine. Sie lassen sich nicht quantitativ mit J titrieren. — Die *Additionsprodd. mit  $H_2PtCl_6$*  scheiden sich aus verd. A. als farblose Flocken ab. — *Tetrahydro-3,6-dimethyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsinchloroplatinat*,



$C_{16}H_{18}O_2As_2, H_2PtCl_6$ . F. 130—131°. — *Tetrahydro-3,6-isobutyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsinchloroplatinat*,  $C_{22}H_{30}O_2As_2, H_2PtCl_6$ . F. 76—77°. — Die farblosen *Cuprichloride* färben sich grün beim Stehen an der Luft. — *Tetrahydro-3,6-dimethyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsincuprichlorid*,  $C_{16}H_{18}O_2As_2, CuCl_2$ . F. 150—152°. — *Tetrahydro-3,6-disobutyl-2,5-diphenyl-1,4,2,5-dioxdiarsincuprichlorid*,  $C_{22}H_{30}O_2As_2, CuCl_2$ . F. 78—79°. — Reduktionsrkk. Man erhitzt ein Gemisch von 7,5 g Phenylarsin, 5 g Benzaldehyd und 25 ccm Eg. unter Durchleiten von  $CO_2$  2 Stdn. am Rückflußkühler. Eine Mischung von 9 g *p*-Chlorbenzaldehyd, 10 g Phenylarsin, 75 ccm Bzl., 1 g geschm.  $ZnCl_2$  überläßt man 5 Tage in einem mit  $CO_2$  gefüllten zugeschm. Flasche sich selbst. — *p*-Chlorobenzylalkohol,  $C_7H_7OCl$ . Prismen, F. 70 bis 71°. — Im *m*-Nitrobenzaldehyd wird ebenso wie im Nitrobenzol die Nitrogruppe reduziert. — Aus *Zimtaldehyd* entsteht *Zimtalkohol*. — *Chloral* wird zu Acetaldehyd reduziert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1356—82. Juni. [23/3.] 1922. Urbana [Illinois], Univ.)  
SONN.

**J. Melon**, Über die *Krystallform des Atoxyls* und über seine *Charakterisierung unter dem Mikroskop*. Für das *Atoxyl*,  $C_6H_4(NH_2)AsO_3HNa + 4H_2O$ , werden die kristallographischen Konstanten ausführlich angegeben. Klinorhombisch,  $a = 0,986590$ ,  $b = 1$ ,  $c = 1,251538$ . Die weiteren Angaben entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5.] 8. 150—58. 18/4. 1922. Lüttich, Univ.)  
SIELISCH.

**G. Gilta**, Die *Krystallform des Atoxyls*. (Vgl. vorst. Ref.) Für das *Atoxyl*,  $C_6H_4(NH_2)AsO_3HNa + 6H_2O$ , werden die kristallographischen Konstanten angegeben. Monoklin,  $a : b : c = 2,480774 : 1 : 0,962572$ . Die Angaben entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Vf. hält seine von Melon (vgl. vorst. Ref.) abweichenden Beobachtungen aufrecht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 211—13. Juli [14/6.] 1922.)  
SIELISCH.

**D. B. Nijk**, *Vergleichendes Studium von im Kern substituierten Phenylphosphin- und Phenylarsinsäuren*. I. Derivate der Phenylphosphinsäure. Die *Phenylphosphinsäure* wurde nach dem Verf. von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 181. 265), dessen Gang durch die folgenden Formeln gekennzeichnet ist, dargestellt:



Aus  $\ddot{A}$ . + PAe. kristallisiert sie in rhombischen Blättchen vom F. 158—160°. *3-Nitrophenylphosphinsäure*,  $C_6H_4(NO_2)(PO_3H_2)$ , entsteht bei der Nitrierung mit konz.  $HNO_3$  (D. 1,5) bei 0° als einziges Reaktionsprod. Aus  $\ddot{A}$ . + Bzl. abgefachte Nadeln, F. 140°. Die Ausbeute ist nach diesem Verf. besser als bei der Nitrierung mit rauchender  $HNO_3$  bei 110°. Red. mittels Schwefelammonium führt in guter Ausbeute zur *m*-Aminophenylphosphinsäure, völlig beständig gegen konz. HCl bei 100°. — Bei der Behandlung mit Bromwasser geht diese Verb. in die *3-Amino-2,4,6-tribromphenylphosphinsäure* über. Aus W. feine Nadeln, unl. in konz. HCl,  $\ddot{A}$ , Bzl. u. PAe., wl. in A. und  $CH_3OH$ . Sie hat keinen F., sondern färbt sich von 222° an braun. Geht beim Erhitzen in einem Gemisch von 40 Teilen W. und 100 Teilen  $H_2SO_4$  auf 180—200° in *2,4,6-Tribromanilin* über. — *p*-Chlorphenylphosphinsäure dargestellt nach MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 293. 223), liefert bei der Nitrierung mit konz.  $HNO_3$  bei 0° die *3-Nitro-4-chlorphenylphosphinsäure*, F. 166°. Durch Erhitzen ihres  $NH_4$ -Salzes mit konz.  $NH_3$  auf 150° geht sie in die *3-Nitro-4-aminophenylphosphinsäure* über, aus W. dunkelgelbe Blättchen, F. 231°. Zers. beim Schmelzen unter B. von *o*-Nitranilin. Ll. in  $CH_3OH$ , A. und w. Eg., wl. in Bzl. u. PAe. Durch Bromwasser wird *2-Nitro-4,6-dibrombenzol* gebildet und beim Erhitzen mit 10%ig. NaOH  $NH_3$  entwickelt. Die diazotierte Lsg. der Säure gibt mit einer alkal.  $\beta$ -Naphthollsg. eine dunkelrote Färbung, die nicht in  $\ddot{A}$ . übergeht. Beim Kochen mit W., schneller mit HCl, wird der Phosphorsäurerest abgespalten,

was auch teilweise beim Erhitzen des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit  $\text{NH}_3$  auf  $150^\circ$  geschieht. Dagegen sind die 4-Chlor und die 3-Nitro-4-chlorphenylphosphinsäure unter den gleichen Bedingungen beständig. — Die Darst. von Aminophenylphosphinsäuren durch Erhitzen von Anilin mit  $\text{H}_2\text{PO}_4$  oder ihren Salzen glückte nicht. In allen Fällen wurden die Komponenten unverändert zurückgewonnen. — Auch blieben alle Verss., durch Einw. von Phosphiten auf Diazobenzol zu Aminophenylphosphinsäuren zu gelangen, erfolglos. — *m*-Carboxäthylaminophenylphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_2\text{H}_2) \cdot (\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)$ , wurde durch vorsichtige Behandlung der Aminosäure mit Chlorkohlensäureester bei  $0^\circ$  in dauernd schwach alkal. gehaltener Lsg. dargestellt. Dicke rote Plättchen und Nadeln durch Lösen in wenig w. Aceton und vorsichtigen Zusatz von Bzl. F.  $140^\circ$ ; ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. W., wl. in Ä., unl. in Bzl. u. PAe. — Nitro-3-carboxäthylaminophenylphosphinsäure. Durch Nitrierung von 15,2 g der vorst. Verb. mit einem Gemisch von 1,5 ccm W. + 2,55 ccm  $\text{HNO}_3$  in 200 ccm Eg. bei  $15^\circ$ . Das Rohprod. wird durch vorsichtiges Fällen seiner Lsg. in Bzl. mit PAe. in fester Form erhalten und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, F.  $165^\circ$ ; beim Erhitzen über den F. explosionsartige Zers. Ll. in W. mit hellgelber, in NaOH mit dunkelgelber Farbe, die auf Zusatz von HCl wieder verschwindet, ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton, wl. in Ä., Bzl. u. PAe. — 2(4)-Nitro-3-aminophenylphosphinsäure bildet aus 60%ig. A. umgelöst hellgelbe Nadeln vom F.  $185^\circ$ , ll. in W., A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Eg., weniger gut in Aceton, wl. in Ä., Bzl. und PAe. Ihre diazotierte Lsg. gibt mit  $\beta$ -Naphthol einen tiefroten Farbstoff. — Beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $180^\circ$  wird sehr wenig an o-Nitranilin erhalten. Die in alkal. Lsg. mit Zn-Staub reduzierte Säure gibt mit 10%ig.  $\text{FeCl}_3$  sofort eine dunkelrote Lsg., während die *p*-Phenylendiaminarsäure mit diesem Reagens eine grüne Färbung liefert, die erst nach 6 Stdn. in Rot übergeht. — Mit  $\text{NaNO}_2$  entsteht ein rotbrauner Nd. Beim Kochen mit 10%ig. NaOH wird  $\text{NH}_3$  entbunden. Die Lsg. des Chlorhydrats der Säure in A. gibt mit einer h. Lsg. von Phenanthrenchinon in Eg. eine rötliche Farbe, die auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelrot wird u. beim Verdünnen mit W. wieder gelblich wird, was für die B. eines Chinoxalinderiv. spricht. Mit kronsauerm K entsteht eine rote Lsg. Alle diese Rkk. lassen darauf schließen, daß die  $\text{NH}_2$  und  $\text{NO}_2$ -Gruppe in o-Stellung zueinander stehen. Durch Erhitzen auf  $100^\circ$  mit HCl wird der Phosphorsäurerest nicht abgespalten. — Bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf *p*-Chlorphenylphosphinsäure bei  $150^\circ$  in Ggw. von Cu-Pulver bildet sich *p*-Aminophenylphosphinsäure, doch ist der Austausch des Cl gegen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe nicht vollständig, und die beiden Säuren lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. nicht trennen. Aus der Aminosäure wird der Phosphorsäurerest sowohl durch Erhitzen mit HCl als auch durch Bromwasser abgelöst.

II. Derivv. der Phenylarsinsäure. Bei der Darst. der Aminophenylarsinsäure nach der Methode von Béchamp (C. r. d. l'Acad. des sciences 50. 870. 51. 356. 56. 1172) vermeidet Vf. die Wasserdampfdest. zur Entfernung des Anilinüberschusses, indem er diese Base mit Ä. ausschüttelt. Ausbeute an Na-Salz der 4-Aminophenylarsinsäure 25–30%. Diese Säure wurde in bekannter Weise in die 3,5-Dibrom-4-aminophenylarsinsäure übergeführt, aus der sich der Arsensäurerest unter B. von 2,6-Dibromanilin durch Erhitzen mit 60–70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $180^\circ$  leicht abtrennen läßt, während man durch die Lsg. Wasserdampf von  $200^\circ$  durchleitet. — Die 5-Nitro-2-aminophenylarsinsäure läßt sich in viel besserer Ausbeute gewinnen, als in der Literatur angegeben (vgl. BENDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3294; C. 1912. I. 221), wenn man die Reaktionsmischung aus dem Ölbad entfernt, sobald die Temp. bis  $230^\circ$  gestiegen ist. — Behandlung mit Bromwasser in alkal. Lsg. ergibt 4-Nitro-2,6-dibromanilin, F.  $206^\circ$ . — Für die Darst. der Phenylarsinsäure gibt Vf. folgendes verbessertes Verf. an: 30 g Anilin, in 243 g 50%ig.  $\text{HNO}_3$  + 580 ccm W. gelöst, werden mit einer Lsg. von 21 g  $\text{NaNO}_2$  diazotiert. Zu dieser

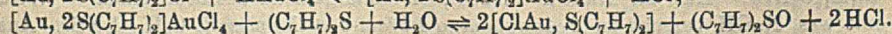
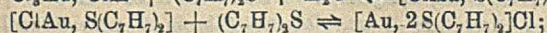
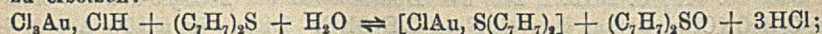
Fl. gibt man unter Kühlung mit Kältemischung konz. NaOH bis zur schwach-sauren Rk. gegen Kongo, neutralisiert vollends mit Na-Acetat und läßt langsam unter Kühlung in eine Lsg. von 33 g  $As_2O_3$  in 300–400 ccm NaOH eintropfen, welche eine 32 g  $Cu(NO_3)_2$  entsprechende Menge  $Cu_2O$  enthält. Ausbeute 20 g. Das von H. SCHMIDT (LIEBIGS Ann. 421. 159; C. 1921. I. 133) beobachtete und als *p-Diphenylarsinsäure*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4AsO_2H_2$ , angesprochene Nebenprod. wurde ebenfalls erhalten, gab jedoch beim Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  kein Diphenyl. — Bei der Nitrierung der Phenylarsinsäure mit  $HNO_3$  (D. 1,5) bei  $15^\circ$  entsteht als einziges Reaktionsprod. *3-Nitrophenylarsinsäure*, die mit 4%ig. Na-Amalgam nach BERTHEIM und BENDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3299; C. 1912. I. 221) zur entsprechenden Aminosäure reduziert wurde. Diese Säure verliert beim Kochen ihrer wss. Lsg. den Arsensäurerest nicht und liefert bei der Behandlung mit Bromwasser *2,4,6-Tribrom-3-aminophenylarsinsäure*. Aus  $CH_3OH$  feine Nadelchen, fast unl. in W., wl. in 60%ig. A., ll. in Alkalien. — Bei der Einw. von Na-Arsenit auf *2,4-Dinitrochlorbenzol* in Ggw. von A. bildet sich nicht die *2,4-Dinitrophenylarsinsäure*, sondern *2,4-Dinitrophenetol*. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 461–500 15/7. [9/5.] 1922. Leyden, Univ.) OHLE.

George W. Raiziss und A. C. Blatt, *Kondensationsprodukte von Arspnenamin mit Aldehyden*. Vff. stellen Kondensationsprodd. von *3,3'-Diamino-4,4'-dioxyarsenobenzol* (*Arsphenamin* [Salvarsan]) mit Aldehyden vom Typus



dar durch Rk. des Dinatriumsalzes des Arspnenamins mit 2 Mol des Aldehyds (2 Stdn.). Die Prodd. sind instabil, werden durch Alkalien und Säuren besonders beim Erhitzen zersetzt, am beständigsten sind das Formaldehyd- und m-Nitrobenzaldehydderiv. Sie sind swl. in Alkali, ausgenommen das Salicylaldehydderiv., variieren in der Farbe von gelb zu rötlichbraun und lassen sich nur schlecht aus organischen Lösungsm. umkristallisieren. — *3,3'-Bis-(o,α-dioxybenzylamino)-4,4'-dioxyarsenobenzol*,  $C_{26}H_{24}O_6N_2As_2$ . Mit Salicylaldehyd. F.  $182^\circ$ . L. in  $CH_3OH$  u. NaOH, wl. in k. Eg., unl. in verd. Mineralsäuren, A., Aceton, Ä., Chlf., Bzl., PAc., Aceton und  $CCl_4$ . Die alkal. Lsg. ist tiefrot, das Dihydrochlorid orangegelb. — *3,3'-Bis-(α-oxy-p-methoxybenzylamino)-4,4'-dioxyarsenobenzol*,  $C_{28}H_{23}O_6N_2As_2$ . Mit p-Anisaldehyd. Gelb, erweicht bei  $80^\circ$ , bei höherem Erhitzen langsame Zers. — *3,3'-Bis-(p,α-Dioxy-m-methoxybenzylamino)-4,4'-dioxyarsenobenzol*,  $C_{28}H_{23}O_8N_2As_2$ . Mit Vanillin. Ausbeute 64,5%. Rötlichbraun, F.  $175-176^\circ$ . L. in A. und  $CH_3OH$ , unl. in W. und Ä. — *3,3'-Bis-[oxymethylamino]-4,4'-dioxyarsenobenzoldihydrochlorid*,  $C_{14}H_{18}O_4N_2As_2Cl_2$ . Mit Formaldehyd. Gelblichbraun, Zers. beginnt bei  $185^\circ$ , ist bei  $190^\circ$  ohne zu schm. vollendet. — *3,3'-Bis-[α-oxy-m-nitrobenzylamino]-4,4'-dioxyarsenobenzol*,  $C_{28}H_{23}O_8N_4As_2$ . Mit m-Nitrobenzaldehyd. Gelb, Zers. ohne F. bei  $247$  bis  $250^\circ$ . — *3,3-Bis-[α-oxy-γ-phenylallylamino]-4,4'-dioxyarsenobenzol*,  $C_{30}H_{28}O_4N_2As_2$ . Mit Zimtaldehyd. Gelb, Zers. ohne F. bei  $195-200^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2023–27. Sept. [16/5.] 1922. Philadelphia [Pennsylvania], Dermatological Research Inst.) BEHRLE.

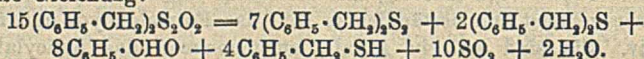
George Mc Phail Smith, *Additionsverbindungen von Goldhaloiden mit Benzylsulfid*. Vf. suchte in Nacharbeitung der Verss. von HERRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2813; C. 1905. II. 1234) dessen Reaktionsgleichungen durch die folgenden zu ersetzen:



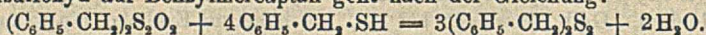
Leitfähigkeitsmessungen ergaben aber, daß die Verb.  $[ClAu, S(C_7H_7)_2]$  sich nicht bildet und die Annahme der Formulierung  $[Au, 2S(C_7H_7)_2]AuCl_4$  für das orange-

farbene „Dichlorauribenzylsulfid“ HERRMANN'S,  $[\text{AuCl}_2, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$ , um das in Chlf. gefundene Mol.-Gew. 604—608 desselben (anstatt 482,2) durch teilweise Ionisierung obiger Formel zu erklären, nicht stichhaltig war, weil in Chloroformlsg. die Bildung eines Solvats  $\text{Cl}_2\text{Au}, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2, \text{CHCl}_3$ , Mol.-Gew. 601,8, äußerst wahrscheinlich gemacht werden konnte. Das farblose „Aurodibenzylsulfinchlorid“ HERRMANN'S wird am besten als  $[\text{ClAu} \dots \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$  u. das Dichlorauribenzylsulfid als  $[\text{Cl}_2\text{Au} \dots \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$  formuliert. — Verb.  $[\text{Br}_2\text{Au}, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$ . Eine Lsg. von  $\text{HAuBr}_4$  in Ä. wird mit Benzylsulfid versetzt und die rötlichbraune Fl. verdampfen gelassen, der Nd. in Chlf. aufgenommen, woraus dunkelfarbene Nadeln. Daraus beim Erhitzen mit A. Verb.  $[\text{BrAu}, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$ , farblose Nadeln, unl. in Ä. In A. gel. und in sd. W. gegossen ergibt blaue kolloidale Au-Lsg. — Verb.  $[\text{J}_2\text{Au}, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$ . Schwarze Nadeln aus sd. A., selbst in Ggw. von viel Benzylsulfid. In organischen Lösungsmitteln Zers. zu Benzylsulfid, J und Goldjodür. — Verb.  $[\text{JClAu}, \text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$ . Aus  $\text{HAuCl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$ , Benzylsulfid und Jodoform. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1769 bis 75. August. [22/5.] 1922. Seattle, Univ. of Washington.) BEHLE.

**John Armstrong Smythe**, Zersetzung des Benzyldisulfoxyds. Die Zus. der Prodd. der thermischen Zers. von Benzyldisulfoxyd hängt weitgehend von der Temp. der Rk. ab. Bei der trockenen Erhitzung auf  $150^\circ$  entweichen  $15\%$  des Gewichts des angewandten Disulfoxyds an  $\text{SO}_2$ , es bleibt ein Gemisch von Benzylmono- und -disulfid, das stark nach Benzaldehyd, gelegentlich auch nach Benzylmercaptan riecht:  $3(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH} + 2\text{SO}_2$ . Beim Erhitzen des Benzyldisulfoxyds in Acetanhydrid im Rohr auf  $150^\circ$  (6 Stdn.) gilt wohl die Gleichung:



Dazu stimmt, daß bei einem quantitativen Experiment bei  $130^\circ$   $40\%$  Benzyldisulfid,  $10\%$  Benzylmonosulfid und  $15\%$   $\text{SO}_2$  erhalten wurden. Daneben fanden sich bei den Verss. je nach der Reaktionstemp. in wechselnden Mengen Benzaldehyd, Benzylacetat und Benzylthioacetat. Der Anteil des letzteren, das durch Wrkg. des Mercaptans auf Acetanhydrid sich bildet, steigt stark mit der Temp. — Einw. von Benzyldisulfoxyd auf Benzylmercaptan geht nach der Gleichung:



Kochen von Benzylmercaptan und Acetanhydrid (im Verhältnis 1:4; 12 Stdn.) [vgl. SMYTHE (Journ. Chem. Soc. London 95. 366; C. 1909. I. 1650)] ergab Benzylthioacetat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , als klare Fl. vom Kp.  $248^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 121. 1400—5. Juli. [20/4.] 1922. Newcastle-on-Tyne, ARMSTRONG Coll.) BE.

**L. Chas. Raiford** und **John R. Couture**, Die Wanderung von Acyl vom Stickstoff zu Sauerstoff. In Erweiterung der Ergebnisse von RAIFORD (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2068; C. 1920. I. 826) finden Vff., daß auch bei Aminoderivv. der o- und m-Kresole bei Acylierung mit Acetyl und Benzoyl der Benzoylrest als der schwerere immer an den Stickstoff geht.

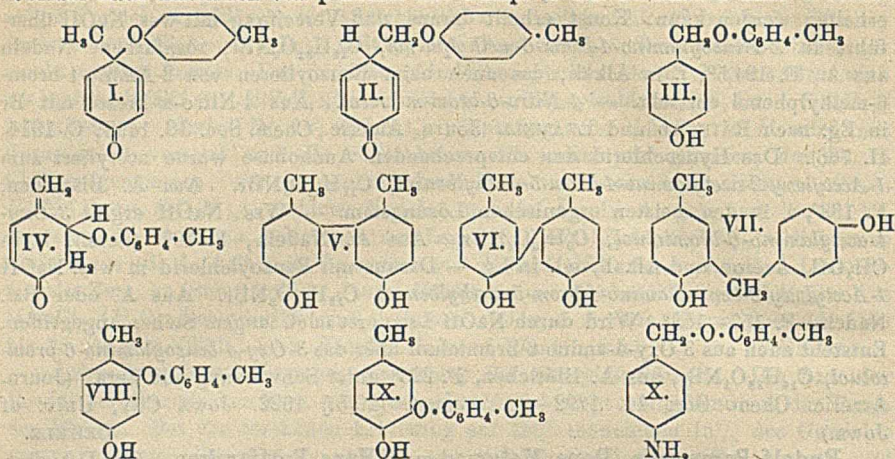
Experimentelles. 2-Oxy-3-nitro-5-bromtoluol. Aus 2-Oxy-5-bromtoluol (F.  $62,5^\circ$ ) mit  $\text{NaNO}_2$  in Eg. nach ZINCKE und HEDENSTRÖM (LIEBIG'S Ann. 350. 277; C. 1907. I. 804). Aus A. F.  $90,5^\circ$ . Ein zweites Isomeres konnte nicht gefunden werden. Daraus durch Red. in alkoh. Lsg. nach RAIFORD (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 419; C. 1924. I. 230) das Hydrochlorid des 2-Oxy-3-amino-5-bromtoluols,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONClBr}$ , woraus die freie Base,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONBr}$ . Diese wird mit Na-Acetat + Acetanhydrid acetyliert zum 1-Acetyloxy-2-acetylamino-4-brom-6-methylbenzol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBr}$ . Aus A. Nadeln F.  $200^\circ$ , ll. in organischen Lösungsm. — Wird mit wss.  $\text{NaOH}$  verseift zu 2-Acetylamino-4-brom-6-methylphenol,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}$ . Aus verd. A. oder Bzl. Nadeln F.  $119^\circ$ , ll. in Alkali. — Daraus unter Umlagerung des Acetyls mit Benzoylchlorid in wss.  $\text{NaOH}$  1-Acetyloxy-2-benzoylamino-4-brom-

6-methylbenzol,  $C_8H_{10}O_2NBr$ , Nadeln, im Habitus ähnlich Baumwolle, aus Bzl. F. 168°, das auch durch Acetylieren von 2-Benzoylamino-4-brom-6-methylphenol erhalten werden kann. Konst. erhellt daraus, daß Verseifung mit wss. NaOH überführt in 2-Benzoylamino-4-brom-6-methylphenol,  $C_{14}H_{22}O_2NBr$ , rosafarbene Nadeln aus A., F. 194,5°; l. in Alkali, das auch beim Benzoylieren von 2-Amino-4-brom-6-methylphenol entsteht. — 4-Nitro-6-brom-m-kresol. Aus 4-Nitro-m-kresol mit Br in Eg. nach RAIFORD und LEAVELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1498; C. 1914. II. 766). Das Hydrochlorid der entsprechenden Aminobase wurde acetyliert zum 1-Acetyloxy-2-acetylamino-4-brom-5-methylbenzol,  $C_{11}H_{12}O_4NBr$ . Aus A. Blättchen, F. 188°, l. in den meisten organischen Lösungsm. — Wss NaOH ergibt 3-Oxy-4-acetylamino-6-bromtoluol,  $C_9H_{10}O_3NBr$ . Aus A. Nadeln, F. 199° (Zers.), l. in  $CH_3OH$ , Aceton und Alkali, wl. in Lg. — Daraus mit Benzoylchlorid in wss. NaOH 1-Acetyloxy-2-benzoylamino-4-brom-5-methylbenzol,  $C_{15}H_{14}O_5NBr$ . Aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 157—158°. Wird durch NaOH-Lsg. erst nach langem Stehen angegriffen. Entsteht auch aus 3-Oxy-4-amino-6-bromtoluol über das 3-Oxy-4-benzoylamino-6-bromtoluol,  $C_{14}H_{12}O_3NBr$ , aus A. Blättchen, F. 223° unter Schwärzung und Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1792—98. August. [29/5.] 1922. Jowa City, Univ. of Jowa.)

BEHRLE.

Rudolf Pummerer, Dona Melamed und Hans Puttfarcken, *Die Dehydrierung von p-Kresol. VII. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.* (VI. vgl. PUMMERER u. FRANKFURTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1416; C. 1919. III. 532.) Bei der Oxydation von o-Kresol (Vers. mit Dr. Krannich ausgeführt) findet wie beim p-Kresol und Phenol in nennenswertem Umfang Zusammentritt mehrerer Moleküle unter Ätherbildung statt. Beim p-Kresol entsteht ein ungesätt. Monoketon der Zus. 2 Kresol-2 H. Das zweite O-Atom ist nicht nachweisbar und muß ätherartig gebunden sein. Gegen das Vorliegen von Verb. der Konst. I.—III. spricht die Beständigkeit beim Erhitzen u. bei der Red., sowie die Fähigkeit zur B. eines Mono-Na-Salzes. Enolisierung erfolgt schwierig, quantitativ nur mit Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat trat bei 100° keine Rk. ein. Wahrscheinlich hat das Keton Formel IV., die seiner Halochromie, sowie dem Verb. bei der Salzbildung gerecht wird. Kalte Mineralsäure lagert das Keton zu einem noch unbekanntem zweiwertigen Phenol um, für die die Formeln V.—VII. verfügbar sind. Seine Umwandlung zu Verb. VIII., aus Kresol-Na, Cu-Pulver und dem betreffenden Bromkresol hergestellt, war nicht möglich. Die Darst. von Verb. III. durch Diazotierung und Verkochen des Amins (X.) glückte nicht. Außer dem Keton und etwas 3,3'-Di-p-kresol enthält das Rohoxydationsprod. noch ein zweiwertiges Phenol gleicher Zus., identisch mit einer von FICHTER u. ACKERMANN (Helv. chim. Acta 2. 583; C. 1920. I. 498) bei anodischer Oxydation von p-Kresol erhaltenen Verb., für die auch die Formeln V.—VII. zur Wahl stehen. — Rohoxydationsprod. aus p-Kresol, in W. bei 0° mit  $K_2Fe(CN)_6$  in Ggw. von  $Na_2CO_3$ . Farbloser Nd., in Ä. mit gelber Farbe l., die bald etwas verblaßt. In konz.  $H_2SO_4$  dunkelrot l. Red. hinterläßt etwa zur Hälfte ein in NaOH unl. Prod., bei dem die Best. der Hydroxylzahl Ätherbildung ergab. Die gleiche Best. zeigte beim reduzierten Oxydationsprod. aus o-Kresol im hohem Maße Ätherbildung, bei demselben aus Phenol in geringem Umfange. Bei letzterem ist danach primär Dehydrierung am Hydroxyl unter B. von Phenoxy anzunehmen. Dest. des Rohoxydationsprod. bei 2—3 mm lieferte Vorlauf 80—90°, 1. Fraktion 165—175° und 2. Fraktion 240—260°. Aus Fraktion 1 mit NaOH 3,3'-Di-p-kresol, F. 154°, gelegentlich auch ein Phenol, F. 156°. Aus Fraktion 2, dickem rotbraunen, zähfl. Öl, Verb.  $C_{14}H_{14}O_2$  (V—VII). Mit h. Toluol dann aus Xylol, F. 194° (unkorr.) (vgl. FICHTER u. ACKERMANN, l. c.). In h. W. swl., olivgrüne  $FeCl_3$ -Rk. Aus  $CH_3OH$  mit 1 Mol. Krystallalkohol silberglänzende Schuppen, nimmt auch 1 Mol. A. auf. Diacetat,  $C_{18}H_{18}O_4$ , aus A., F. 108°

(FICHTER 111°), sll. in organischen Solventien. — Keton,  $C_{14}H_{14}O_2$  (IV.), aus dem Vorlauf nach Entfernen von p-Kresol mit Dampf u. aus Fraktion 1 nach Waschen



der äth. Lsg. mit NaOH. Ll. in w. A.,  $CH_3OH$ , Bzl., Ä., Essigester, Eg., wl. in Lg., PAe. und sd. W. Aus A. Blätter, F. 124,5°. Unl. in k. NaOH, etwas in h. mit schwachem Gelbstich. Beim Kochen mit Na Entfärbung der gelben alkoh. Äthylatlsg. Mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Pyridin keine Rk., Enolprobe nach K. H. MEYER negativ. Mit Br in  $CS_2$  Entfärbung und HBr-Entw. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumhydrat braunroter Nd., in alkoh. KOH violett l. Mit Na-Disulfitlsg. keine B. von n. Disulfitverb., allmählich Lsg., wahrscheinlich unter B. einer Sulfosäure. Das Keton ist in 90%ig.  $H_2SO_4$  gelb l., 75%ige färbt es feuerrot, dann gelbe Lsg. Ebenso 70%ige  $HClO_4$ . Unl. in konz. HCl; citronengelbe Färbung mit  $SnCl_4$ . Mit konz.  $HNO_3$  Verflüssigung, dann orangegelbe Lsg. Beim Erhitzen auf 200° in Ggw. von  $CO_2$  keine Veränderung. — Na-Salz, mit Na in sd. Ä. — Benzoylderiv.,  $C_{21}H_{18}O_2$ . Aus A. Krystalle, F. 153–154°, ll. in k. A. — Oxim,  $C_{14}H_{15}O_2N$ , aus  $CH_3OH$  Tafeln, F. 203–204°, ll. in k. Bzl., Eg., Essigester, w. A.,  $CH_3OH$ , Xylol, swl. in h. Lg. — Phenylhydrazon,  $C_{20}H_{17}ON_2$ , aus 96%ig. A. Nadeln, F. 181–182°, von 170° ab ( $CO_2$ -Atmosphäre) Bräunung, l. in k. Bzl., Xylol, Eg., wl. in w. A. und Lg. — Semicarbazon,  $C_{15}H_{17}O_2N_3$ , aus Eg., Blättchen, F. 249–250° (Zers.), swl. in allen indifferenten Mitteln, l. in w. Eg., Nitrobenzol, o-Dichlorbenzol, unl. in Chlf., Essigester und Pyridin. In 75%ig.  $H_2SO_4$  oder konz.  $HNO_3$  orangegelb l., unl. in verd. Säuren. Mit Hilfe des Deriv. ist Gehaltsbest. des Rohoxydationsprod. an Keton möglich. Umlagerungsprodukt,  $C_{14}H_{14}O_2$ , aus Keton beim Lösen in 70%ig.  $HClO_4$ . Aus Bzl. Würfel, F. 158°, ll. in h., mäßig l. in k. Bzl., spielend l. in k. Ä., und A., fast unl. in W. Keine Farbrk. mit  $FeCl_3$  in A., auch nicht mit  $HClO_4$ . In konz.  $H_2SO_4$  schwach rosabraun l., mit  $MnO_2$  Umschlag in Dunkelorange. Beim Eingießen in W. gelb.  $SO_2$  entfärbt. Keine Rk. mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid. — Dimethyläther,  $C_{14}H_{18}(OCH_3)_2$ , Kp. 168°, glasglänzende Prismen aus A., F. 86°, h. ll. in A., k. mäßig l., kaum l. in h. W., k. Bzl. u. PAe. Gegen  $Na_2CO_3$  u.  $KMnO_4$  beständig. Konz.  $H_2SO_4$  löst blaß rötlichbraun, auf Zusatz von  $MnO_2$  tief kirschrote Färbung — 2-Brom-p-kresol,  $C_7H_7OBr$  (vgl. Badische Anilin- & Sodafabrik, D.R.P. 156333; C. 1904. II. 1672), aus 1-Methyl-2-amino-4-oxybenzol nach SANDMEYER. Aus PAe. seidenglänzende Spieße, F. 54–55°, ll. in organischen Mitteln, sll. in w. W., mäßig in k. — 2-p'-Kresoxy-p-kresol,  $C_{14}H_{14}O_2$  (VIII.), bei 3-std. Erhitzen von 2-Brom-p-kresol, p-Kresol, KOH u. Cu-Pulver auf 200–220°, Kp. 200°, aus gekühltem

PAe. oder Pentan, F. 33—34°. Spielend l. in organischen Mitteln und NaOH, swl. in h. W. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> rasch vergängliche Grünfärbung. — Urethan, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N, Nadeln aus Bzl., F. 137—137,5°. — 3-*p'*-Kresoxy-*p*-kresol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (IX.), aus 3-Chlor-*p*-kresol, Kp.<sub>710</sub> 194—196° (MAZZARA u. LAMBERTI-LANARDI, Gazz. chim. ital. 26. II. 399; C. 97. I. 38), *p*-Kresol, KOH und Cu-Pulver bei 170—190°. Gelbliches, klares Öl, Kp.<sub>12</sub> 172°, erstarrte nach langem Stehen zu asbestähnlichen, faserigen Nadeln, spielend l. in allem, sofort in NaOH. Mit PAe. gewaschen F. 35—37°. Kaum l. auch in h. W. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder FeCl<sub>3</sub> in A. keine Färbung, mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> sofort Trübung. — *m*-Nitrobenzoylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, in Pyridin bei 70°. Aus Spirit, h. ll., k. mäßig l. Gelbliche Krystalle, F. 80°, rhombisch, bipyramidal, pseudotetragonal, spielend l. schon in k. Bzl., ll. in Ä., PAe. und A. — *p*-Kresol-*p'*-nitrobenzyläther, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus *p*-Nitrobenzylchlorid, *p*-Kresol u. KOH in sd. A. Blaußgelbe Nadeln aus A., dann PAe. Sil. in h. Bzl., Eg., Essigester und A., k. schwerer; zwl. in h. PAe., fast unl. in k. Blaußgelb l. in 98% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *p*-Kresol-*p'*-aminobenzyläther, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ON, durch Red. der Nitroverb. mit SnCl<sub>4</sub> in Eg. und Einleiten von HCl-Gas. Aus A., dann PAe., F. 110°, ll. in k. Bzl., Essigester und Ä., ll. in k. HCl, Lg. und A., in w. PAe., wl. in k. und in 75% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; unl. in sd. W. Hellgelbes Chlorhydrat, in konz. HCl wl., in W. l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3116—32. 14/10. [21/8.] 1922. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. der Wiss.)

BENARY.

Victor K. La Mer und Lillian E. Baker, *Die Wirkung der Substitution auf die freie Energie von Oxydationsreduktionsreaktionen*. Teil I. *Benzochinonderivate*. (Vgl. GRANGER u. NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1401; C. 1922. I. 741.) Die Ergebnisse der Unters. erhellen aus folgender Tabelle:

	F.	$\pi_0$	log. $K_0$
Bromchinon, reduziert . . . . .	55°	0,7151	24,19
Bromhydrochinon, oxydiert . . . . .	109—110°		
Chlorchinon, reduziert . . . . .	57°	0,7125	24,10
Chlorhydrochinon, oxydiert . . . . .	102°		
Chinon, reduziert . . . . .	115,7°	0,6990	23,65
Hydrochinon, oxydiert . . . . .	—		
Toluchinon, reduziert . . . . .	67°	0,6454	21,84
<i>p</i> -Xylochinon, reduziert . . . . .	123°	0,5900	19,96
<i>p</i> -Thymochinon, reduziert . . . . .	45,6°	0,5875	19,87
Dimethoxychinon, reduziert . . . . .	249°	0,5139	17,39
Naphthochinon, reduziert . . . . .	124,5°	0,4698	15,90

Hierin bezeichnet  $\pi_0$  das n. Potential, d. h. ein Maß der Arbeit, die erforderlich ist, um 1 Mol. Chinon mit 2 H-Atomen zu reduzieren, und  $K_0$  die Gleichgewichtskonstante, deren Wert sich bei der Umformung der Gleichung (worin [Q] und [QH<sub>2</sub>] die Konz. der oxydierten bzw. reduzierten Formen bedeuten) ergibt.

$$\pi = \pi_0 + 0,0591 \log H^+ + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Q]}{[QH_2]} \text{ in}$$

$$\pi = \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]} K_0;$$

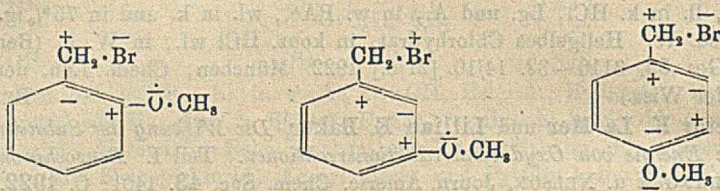
$$\text{für } [H^+] = 1, \text{ wird } K_0 = [Q]/[QH_2].$$

Für die Tatsache, daß bei Titrations pro Mol. Hydrochinon von Dichromat 2 $\frac{2}{3}$  Mol. H<sub>2</sub> und von TiCl<sub>3</sub> 2 Mol. H<sub>2</sub> entfernt werden, bringen Vff. eine von früheren Autoren nicht gemachte Korrektur an. — Der in obiger Tabelle ersichtliche Einfluß von Substituenten auf die freie Energie der Red. entspricht der Positivnegativregel von MICHAEL. — Vff. beschreiben für präzise elektrometrische Messungen besonders geeignete Apparateanordnungen und bekräftigen die An-

wendbarkeit der elektrometrischen Titration für Messungen von Oxydations-Reduktionspotentialen organischer Verb. durch folgende Kriterien: 1. Konstanz und gute Reproduzierbarkeit bei verschiedenen Konz. — 2. Verwendung verschiedenen Elektrodenmaterials. — 3. Übereinstimmung der elektromotorischen Kräfte mit Werten, die nach der Methode der reinen Mischungen erhalten waren. — 4. Annäherung an das Gleichgewicht von beiden Seiten. — Die angegebene Technik liefert Werte von einer Genauigkeit von  $\pm 2$  Millivolt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1954—64. Sept. [21/6.] 1922. New York, Columbia-Univ.)

BEHRLE.

Arthur Lapworth und John Baldwin Shoesmith, *Reziproke induzierte Polaritätswirkungen in Kresolen und deren Derivaten. Eigenschaften der isomeren Methoxybenzylbromide*. Wie in den isomeren Kresolen durch die Wrkg. der H-Atome der Methylgruppe als „positive Schlüsselatome“ die betreffenden OH-Atome eine induzierte Polarität erhalten, die sich in der für m-Kresol im Vergleich zum o- u. p-Isomeren größeren Ionisationskonstante äußert, so finden Vff., daß bei den 3 isomeren *Methoxybenzylbromiden* eine reziproke induzierte Polarität sich dadurch geltend macht, daß das Br-Atom durch den Einfluß des O-Atoms bei der m-Verb.



einen abgeschwächten, dagegen bei der o- und p-Verb. einen verstärkten negativen Charakter hat. Die Stärke der negativen Polarität der Br-Atome wurde gemessen an der Gleichung:



wobei sich herausstellte, daß in verd. A. das o- und p-Methoxybenzylbromid selbst ohne Alkali schon in 5 Minuten fast vollständig hydrolysiert waren, während die m-Verb. (in A. mit 20% W.) in 24, 48 und 72 Stdn. zu 10, 20 und 33% reagiert hatte. In Emulsionen ging die Hydrolyse langsamer, so daß die Zahlenwerte verglichen werden konnten, die dann dasselbe Ergebnis wie in Lsg. erbrachten — es wurde übrigens aus dem p-Prod. noch etwas rascher das Br abgespalten als aus der o-Verb. Umgekehrt zeigte sich übereinstimmend mit der Theorie, daß bei der Red. mit HJ [dargestellt nach NORRIS und COTTRELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 18. 97)] die m-Verb. viel rascher angegriffen wurde als das o- bezw. p-Isomere (genaue Zahlen im Original).

Experimentelles. *o-Oxybenzylalkohol*. Aus Salicylaldehyd mit Na-Amalgam in Ggw. von  $\text{NaHCO}_3$ . Reinigung ist sehr sorgfältig auszuführen, vgl. MANASSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2411) und LEDERER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 50. 225). Daraus über den o-Methoxybenzylalkohol (mit gasförmiger HBr) das *o-Methoxybenzylbromid*, Kp.<sub>18</sub> 118°. — *m-Methoxybenzylbromid*, Kp.<sub>16</sub> 127°. Aus m-Methoxybenzylalkohol, der aus m-Oxybenzylalkohol bezw. m-Oxybenzaldehyd dargestellt war, in k. Bzl. mit gasförmiger HBr. — *p-Methoxybenzylalkohol*, aus Anisaldehyd nach der CANNIZZAROSCHEN Rk. Daraus das *p-Methoxybenzylbromid*, Kp.<sub>16</sub> 128—129°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1391—1400. Juli [6/2.] 1922. Manchester, Univ.)

BEHRLE.

T. B. Aldrich und Julia E. Blanner, *Derivate der Trihalogen-tertiärbutylalkohole*. Teil IV. *Der Benzoesäureester des Tribrom-tertiärbutylalkohols oder Brom-tonbenzoesäureester*. (III. vgl. ALDRICH, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1502; C. 1920. III. 543.) Der Brom-tonbenzoesäureester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_3$ , wird erhalten durch



Erhitzen molarer Mengen von trockenem Brometon und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (6 Stdn.). Aus 80%ig. A. monokline Krystalle, F. 0°. Ll. in A., Aceton, Chlf., Ä., Eg., Bzl., unl. in W. Leicht flüchtig mit W.-Dampf. Beständig gegen Alkali und sd. W. Hat infolge seiner Unlöslichkeit sehr geringe physiologische Wrkg., wie auch die Mononitroderivv. der Chloreton- und Brometonbenzoesäure-ester. Letztere wurden dargestellt durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf die Benzoesäure-ester (lieferte *m*-Derivv.) und mittels der betreffenden Nitrobenzoylchloride. Sie sind unl. in W., ll. in organischen Lösungsm., schwer verseifbar, geruch- u. geschmacklos und zu Aminoverbb. reduzierbar. — *Nitrobenzoesäureester des Chloretons*. *o*-Verb., monokline Platten, F. 91°. *m*-Verb., monoklin, F. 87°. *p*-Verb., flache Nadeln, F. 145°. — *Nitrobenzoesäureester des Brometons*. *o*-Verb., monokline Platten, F. 97°. *m*-Verb., Nadeln, F. 121°. *p*-Verb., Nadeln, F. 148°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1759—62. August. [4/5.] 1922. Detroit [Michigan], Lab. of PARKE DAVIS and Company.)

BEHRLE.

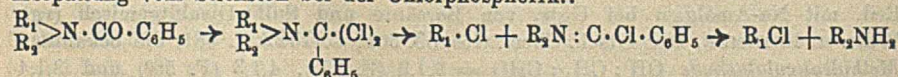
H. Ley und R. Grau, *Über Komplextautomerie*. Bekanntlich vermögen die Nitroderivv. des Benzols und anderer aromatischer KW-stoffe mit tertiären fettaromatischen Aminen Komplexverb. einzugehen. Enthält nun der Nitrokohlenwasserstoff noch eine saure Gruppe, so sind theoretisch 2 Isomere möglich. Diese von den Vff. Komplextautomerie genannte Erscheinung wird nun am 3,5-Dinitrobenzoesäureester des Diäthylanilins untersucht. Es bildet hellgelbe Krystalle, die sich in W. völlig farblos lösen und die bei 93° schm. Wie aus der molaren Leitfähigkeit der wss. Lsg. hervorgeht, liegt in ihr das Ammoniumsalz C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> vor. Erhitzt man dieses Salz unter seiner wss. Lsg., so beginnt es schon gegen 70° zu braunroten Tropfen zu schm., die bei Erkalten wieder farblos werden und den n. F. zeigen. In anderen Lösungsm. als W. löst sich das Salz mit einer mehr oder weniger intensiven gelben Farbe. In diesen Lsgg. stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der n. Salzform und der komplexen Form COOH·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ein, dessen Lage von der Natur des Lösungsm. abhängt. Die Komplexverb. aus dem Äthylester der 3,5-Dinitrobenzoesäure und Diäthylanilin ist gelbrot. Die Entstehung der Farbe in den Lsgg. des Ammoniumsalzes beruht also nicht auf der B. einer farbigen chinoiden Form. — Bei den Komplexverb. des Diäthylamins mit dem 2,4,6-Trinitrobenzol und seinen in 1 substituierten Derivv. hat man folgende Reihe farbiger Substanzen:

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	rotviolett
CH <sub>3</sub> OOC·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	blauviolett
HOOC·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	gelb

(Ztschr. f. physik. Ch. 100. 271—75. 17/3. 1922. Münster, Univ.)

OHLE.

Julius v. Braun und Josef Weismantel, *Entalkylierung gemischter sekundärer Basen durch Chlorphosphor*. Es wurde festgestellt, in welcher Reihenfolge die KW-stoffreste verschiedener Art und Größe in bezug auf die Leichtigkeit ihrer Abspaltung vom Stickstoff bei der Chlorphosphorrk.:



zu ordnen sind. Für die geprüften Reste ergab sich dabei die Reihe: Benzyl, Methyl, Äthyl, Propyl, *n*-Butyl, z. B. wird also Benzylmethylamin zu CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> abgebaut. Es herrscht danach völlige Übereinstimmung mit der Bromcyanrk., obwohl erstere Rk. bei relativ hoher Temp. (140—150°), letztere bei tiefer (ca. 0°) durchführbar ist. Es wird auf die Verss. von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153) und NYBERGH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1960; C. 1922. III. 712), sowie SKRAUP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1080; C. 1922. I. 1231) bzgl. der Haftfestigkeit von KW-stoffresten verwiesen. *Methylbenzylbenzamid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>.

$N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (LANDER, Proceedings Chem. Soc. 19. 45; C. 1903. I. 833), Kp.<sub>10</sub> 212—214°, erstarrt nach der Dest., F. 44°. Gibt mit  $PCl_5$  1 Stde. bei 110° gehalten Methylbenzamid, dieses mit konz. HCl im Rohr bei 120°  $CH_3NH_2$ . — *Methyläthylbenzamid* (vgl. TITHERLEY, Journ. Chem. Soc. London 79. 407; C. 1901. I. 775), Kp.<sub>17</sub> 163—165°, aus *Methyläthylbenzolsulfamid* (Kp.<sub>10</sub> 195—196°) lieferte bei 140° etwas Benzonitril und Äthylbenzamid, Kp.<sub>17</sub> 172—175°, F. 68°. — *Äthylpropylbenzamid*,  $C_{12}H_{17}ON$ , Kp.<sub>12</sub> 158—160°, aus Äthylpropylamin (Kp. 79°) (vgl. COMANDUCCI u. ARENA, Giorn. Farm. Chim. 56. 385; C. 1907. II. 1396) mittels der Benzolsulfomethode gab bei 140° mit  $PCl_5$  Propylbenzamid. — *Propyl-n-butylamin*,  $C_7H_{17}N$ , Kp. 134—135°, in W. wl. — *Chlorhydrat*,  $C_7H_{18}NCl$ , wenig hygroskopisch, F. 255°. Mit konz. HCl bei 160° aus der *Benzolsulfoverb.*,  $C_6H_7NC_4H_9 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , Öl, Kp.<sub>12</sub> 202—204°, letztere aus Benzolsulfopropylamin mit n-Butylbromid. — *Propyl-n-butylbenzamid*,  $C_{14}H_{21}ON$ , Öl, Kp.<sub>12</sub> 175—178°, gab mit  $PCl_5$  n-Butylbenzamid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3165—70. 14/10. [12/9.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

**Euklid Sakellarios**, *Über die Einwirkung von Brom auf Nitrophenolsulfon- und -sulfoncarbonsäuren*. Vf. berichtet über einige Fälle recht glatt verlaufender Verdrängungen von Sulfo- und Carboxylgruppen durch Halogen. *2-Nitrophenol-4,6-disulfonsäure* liefert in wss. Lsg. mit 1 Mol Br glatt *2-Nitro-6-bromphenol-4-sulfonsäure*. Diese gibt mit einem zweiten Mol Br *2-Nitro-4,6-dibromphenol*, mit konz.  $HNO_3$  *2,4-Dinitro-6-bromphenol* und bei der Red. *2-Amino-6-bromphenol-4-sulfonsäure*. Ebenso entsteht aus *2,6-Dinitrophenol-4-sulfonsäure* quantitativ *2,6-Dinitro-4-bromphenol*. Die ihrer Konst. nach noch unaufgeklärte *Nitrosulfosalicylsäure* gibt analog die schon erwähnte *2-Nitro-6-bromphenol-4-sulfonsäure*, ist also *3-Nitro-2-oxybenzolcarbonsäure-5-sulfonsäure*.

**Versuche. 2-Nitrophenol-4,6-disulfonsäure**. Aus Phenol durch Sulfonierung und folgende Nitrierung. — *K-Salz*,  $C_6H_3(OH)(NO_2)(SO_3K)_2 + 2H_2O$ , Nd. — *2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure*. Mit Zn u. HCl oder durch Kochen mit Natriumsulfidtlsg. — *K-Salz*,  $C_6H_3(NH_2)(OH)(SO_3K) + H_2O$ , zwl. Nd. — *2-Brom-6-nitrophenol-4-sulfonsäure*. *K-Salz*,  $C_6H_3Br(NO_2)(OH)SO_3K$ , Krystalle, wl. — *2-Nitrophenol-4-sulfonsäure*. Aus o-Nitrophenol durch Sulfonierung. Gibt mit 1 Mol Br *2-Nitro-6-bromphenol-4-sulfonsäure* (vgl. oben). — *2-Brom-6-aminophenol-4-sulfonsäure*,  $C_6H_3Br(NH_2)(OH)SO_3H$ . Aus der Bromnitrophenolsulfosäure mit Zn-Staub u. HCl. Krystalle aus  $SO_2$ -haltigem W. — *2,6-Dinitro-4-bromphenol*. Krystalle aus Eg., Bzl., A., Chlf. oder Essigester, F. 78° (nicht, wie angegeben, 85,6°). — *3-Nitro-5-sulfosalicylsäure*. Aus Salicylsäure durch Sulfonierung u. darauf folgende Nitrierung. — *K-Salz*,  $C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)SO_3K$ . Krystalle aus W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2846—53. 16/9. [24/5.] 1922. Neu-Phalere, Farbwerke vorm. OEKONOMIDES & Co.)

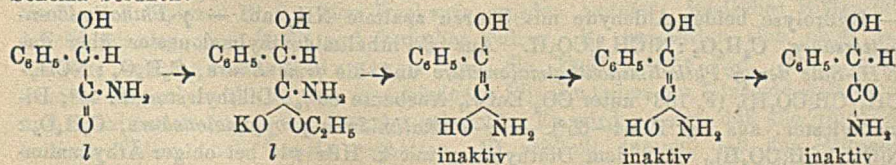
POSNER.

**Hugo Weil, Max Traun und Sigismond Marcel**, *Über die Reduktion substituierter Salicylsäuren*. (Mit Max Traun.) Drei *Kresotinsäuren* gaben bei der Red. mit Na-Amalgam bei Ggw. von Borsäure und Sulfid-Disulfidgemisch (vgl. WEIL u. BRIMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 301; C. 1922. I. 681) die bekannten *Methylsalicylaldehyde* OH:  $CH_3$ : CHO = 2,1,3 (F. 17°), 4,1,3 (F. 56°) und 3,1,4 (F. 54°). *Salicylsäure* liefert bei analoger Red., aber ohne Disulfidgemisch etwa 10% o-Dioxystilben. *5-Chlorsalicylsäure*. Aus 5-Aminosalicylsäure (vgl. unten) nach SANDMEYER. Sublimiert in Nadeln. F. 167,5°. Liefert bei der Red. *5-Chlorsalicylaldehyd*, fast farblose Krystalle, F. 99,5°. Analog wurden erhalten: *5-Bromsalicylaldehyd*, F. 104—105° und *3,5-Dibromsalicylaldehyd*. F. 85°. *Hydrochinon-* und *Pyrogallolcarbonsäure* ließen sich nicht reduzieren; *Resorcyalsäure* lieferte *Resorcyaldehyd*, gelbe Krystalle, F. 134—135°. — *5-Aminosalicylsäure*, aus 5-Nitrosalicylsäure mit Zinkstaub und HCl.

(Mit Sigismund Marcel.) 5-Aminosalicylsäure liefert bei der Red. in wechselnder Menge 5-Aminosalicylaldehyd, daneben *Pineminaldehyd*,  $\text{CHO} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHO}$ . Dickes, nach grünen Tabakblättern riechendes Öl, das die Haut bräunt, auf der Zunge brennt und die Schleimhäute stark angreift. Sll. in W., polymerisiert sich rasch zu einem festen unl. Prod. — *Bisphenylhydraron*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4$ , fast weiße Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 157°, zers. sich schnell. — *Bis-p-bromphenylhydraron*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Br}_2$ , fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 204°. — *Bissemicarbazon*,  $\text{C}_2\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_6$ , Krystallpulver aus W., F. 244°, swl. in organischen Lösungsm. — 5-Aminosalicylaldehyd läßt sich besser auf folgende Weise gewinnen: 5-Benzolazosalicylaldehydsulfonsäure-4'. Aus Salicylaldehyd und diazotierter Sulfanilsäure. Liefert mit  $\text{H}_2\text{S}$  in sodaalkal. Lsg. 5-Aminosalicylaldehyd. Roter amorpher Nd., der offenbar ein Polymeres darstellt, kaum l. in organischen Lösungsm. Die monomolekulare Form konnte nicht erhalten werden. — *Polymeres Chlorhydrat*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$ . Rote, voluminöse Flocken, in W. unter teilweiser Dissoziation nicht vollständig l. — *Phenylhydraron*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Gelbe Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 263° (Zers.), ll. in h. W. u. organischen Lösungsm. Verliert beim Trocknen die Löslichkeit, bleibt aber l. in verd. Alkali. Aus der alkal. Lsg. fällt  $\text{CO}_2$  eine Modifikation vom F. 160°, die auch nach dem Trocknen ll. bleibt und schlecht krystallisiert. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ . Krystallinischer Nd., F. über 300° (Zers.), swl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2664—74. 16/9. [10/7.] 1922. München, Lab. Dr. WEIL.)

POSNER.

Alex. Mc Kenzie und Isobel Agnes Smith, *Katalytische Racemisierung optisch aktiver Säureamide*. l-Mandelsäureäthylester, bei gewöhnlicher Temp. mit bei 0° gesättigter Ammoniaklsg. geschüttelt, gab unter leichter Racemisierung *Mandelsäureamid*.  $[\alpha]_D = -95,5^\circ$  (in W.  $c = 1,838$ )  $-59,2^\circ$  (in A.  $c = 1,9932$ ), in KAHLBAUMSchem Aceton  $[\alpha]_D = -74,8^\circ$  ( $c = 1,6528$ ), in Gärungsaceton  $[\alpha]_D = -76^\circ$  ( $c = 1,6248$ ). 2 Mol. wss. Alkalis lieferten nach 2-stdg. Erhitzen eine l-Mandelsäure  $[\alpha]_D = -30^\circ$  ( $c = 2,003$ ), alkoh. Alkali *rac. Mandelsäure*. Bei wss. Alkali in zur vollständigen Hydrolyse ungenügender Menge zeigte das übrig gebliebene Mandelsäureamid  $[\alpha]_D = -7,7^\circ$ , bei Verwendung von alkoh. Alkali war es optisch inaktiv. Die Zugabe von wenig alkoh. Alkali zu einer Lsg. von l-Mandelamid bei gewöhnlicher Temp. ließ die Drehung in 13 Tagen auf 0 sinken, aus der Lsg. wurde *rac. Mandelamid* isoliert. Diese Wrkg. des alkoh. Alkali dürfte wohl auf der intermediären B. einer Additionsverb. mit Mandelsäureamid nach folgendem Schema beruhen:



Ist das wandernde H-Atom des Mandelsäureamids durch  $\text{CH}_3$  ersetzt, so tritt diese Racemisierung nicht ein. — *l-Atrolactinamid*,  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , F. 62,5—63,5°,  $[\alpha]_D^{15}$  (in Aceton)  $= +12,8^\circ$  ( $c = 2,2232$ ),  $[\alpha]_D^{14}$  (in A.)  $= +12,6^\circ$  ( $c = 1,866$ ), mit wss. Alkali homogene *l-Atrolactinsäure*,  $[\alpha]_D = -37,3^\circ$  ( $c = 2,708$ ); alkoh. Alkali blieb ohne Wrkg. auf das unhydrolysierte Amid. — Hingegen trat bei *l- $\alpha$ -Methoxyphenylacetamid*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ,  $[\alpha]_D = -105^\circ$  ( $c = 2,9196$ ) in Aceton, sowohl beim nach partieller Hydrolyse mit alkoh. KOH zurückgebliebenen Amid als auch bei der entstandenen Methoxysäure vollständige Racemisierung ein, noch schneller beim *l-Phenyl-p-tolylacetamid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Nadeln aus A., F. 150,5—151,5°  $[\alpha]_D$  in A.  $-2,2^\circ$  ( $c = 2,232$ ), in Aceton  $-1,9^\circ$  ( $c = 1,5648$ ), dargestellt aus der Säure mit  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{NH}_3$ . — *rac. Phenyl-p-tolylacetamid*, aus dem Chlorid oder dem l-Äthylester mit  $\text{NH}_3$ , Nadeln aus

A., F. 155,5—156,5°. Ll. in Aceton, A., Chlf., wl. in PAc. und  $\text{CCl}_4$ . — *l*-Mandel-säureäthylamid,  $[\alpha]_D = -34,5^\circ$  ( $c = 4,2905$  in A.), blieb nach partieller Hydrolyse mit alkoh. KOH als Racemverb. zurück, wurde bei gewöhnlicher Temp. langsam racemisiert. — *d*- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , F. 105 bis 106°,  $[\alpha]_D = -39,5^\circ$  ( $c = 4,7524$  in A.). — *d*- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ,  $\alpha_D = +1,22^\circ$ . — *d*-Tartramid, und anscheinend auch *l*-Malonsäurediamid, F. 156,5—158° (Zers.).  $[\alpha]_D = -68,1^\circ$  ( $c = 0,764$ ) in Pyridin,  $[\alpha]_D = -56,6^\circ$  ( $c = 1,175$ ) in  $\text{CH}_3\text{OH}$  werden durch alkoh. Alkali optisch nicht verändert, ebenso auch nicht *d*-Monoäthoxysuccinamid, aus A. Platten, F. 192—193°. — Langsam tritt bei Einw. von alkoh. Alkali Racemisierung ein bei *l*-Methoxy-succinamid, wl. in A.,  $\alpha_D = -0,43^\circ$  und *d*-Dimethoxysuccinamid,  $\alpha_D = +1,06^\circ$  in A. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1348—61. Juli. [9/6.] 1922. Univ. of St. Andrews, Univ. Coll. Dundee.)

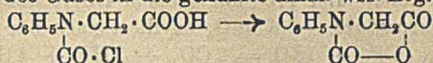
BEHRLE.

Erich Radde, *Über Abkömmlinge von Aminoaldehyden*. Verss., nach 7 verschiedenen Methoden zu Aminoaldehyden zu gelangen, mißlingen, weshalb hier nur bei den eingeschlagenen Wegen erhaltene Prodd. beschrieben sind. — Behandlung von Phthalimido- $\alpha$ -oxypropionsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , u. -bittersäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N}[\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit Säuren bezw.  $\text{SOCl}_2$ , spaltete CO ab, ohne daß ein Deriv. zu fassen war. — Phthalylglycyanilid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Phthalylglycylchlorid und Anilin in äth. Lsg. Aus A. Nadelbüschel, F. 227°, l. in h. W. Daraus mit  $\text{PCl}_5$  in Bzl. Phthalylglycyanilidchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Lg. Nadeln, F. ca. 90°. Red. mit  $\text{SnCl}_2$  mißlang. — Verb.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 : \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CN}) \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$ . Aus Phthalylglycylchlorid in Ä. mit HCN und Eintropfen von Pyridin. Aus Eg. Nadelsterne, F. 203,5—205,5° (Zers.). — Phthalylglycyanilid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus dem Chlorid mit  $\text{NH}_3$ . Aus A. gefiederte Sterne, F. 257°. Daraus Phthalylglycyanitril,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . Aus A. Tafeln, F. 124—126°. Entsteht auch aus  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CN}$  und Phthalimidkalium. Überführung in den Imidoäther mißlang. — Phthalimidoacetaldehyd,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{NCH}_2 \cdot \text{CHO}$ . Aus Phthalylglycylchlorid in Toluol im  $\text{H}_2$ -Strom mit  $\text{BaSO}_4 + 5\%$  Pd in Ggw. von geschwefeltem Chinolin bei 130—140° (5 Stdn.), Nadelbüschel aus Lg., F. 113—114,5°. — Phenylhydrazon, gelbe Nadeln, F. 163 bis 165°. — Oxim, F. 166—168°. — Semicarbazon, F. 233—234°. —  $\alpha$ -Phthalimido-propionaldehyd,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ . Aus dem Chlorid wie die vorige Verb. Aus Lg. Nadeln, F. 108,5—111°. — Semicarbazon, Nadeln aus W., F. 225,5—226,5°. — Hydrolyse beider Aldehyde mit Säuren spaltete  $\text{NH}_3$  ab. —  $\gamma$ -Phthalimido-n-buttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N}[\text{CH}_2]_3\text{CO}_2\text{H}$ . Aus  $\beta$ -Phthalimidoäthylmalonester über das  $\text{NH}_4$ -Salz der  $\beta$ -Phthalimidoäthylmalonsäure und die freie Säure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{NCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (F. 168° unter  $\text{CO}_2$ -Entw., Ausbeute 60%; Diäthylester, F. 44°; Dimethylester, aus Lg. F. 64—65°). —  $\gamma$ -Phthalimido-n-propylmalonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Aus dem Diäthylester mit k. HBr wie bei obiger Äthylmalonsäure. F. 165° unter Entw. von  $\text{CO}_2$  und Übergang in  $\delta$ -Phthalimino-n-valeriansäure. — Glycyanitrilphthaloylsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . Aus Phthalylglycyanitril mit sd.  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg. entsteht das  $\text{NH}_4$ -Salz ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , F. 240°, Zers.). Aus dem ll. Na-Salz die freie Säure, Nadeln, F. 138—139° unter Schäumen. Geht bei 100° langsam in Phthalylglycyanitril über. — Ag-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$ , Nadeln aus h. W. — Phthalyl- $\alpha$ -alanylamid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ . Aus dem Chlorid mit  $\text{NH}_3$ , Sternchen aus A., F. 211—212°. Gibt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  das Nitril,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$ , aus W. Tafeln. F. 139—140°, woraus mit Na-Alkoholat das wl.  $\text{NH}_4$ -Salz der  $\alpha$ -Alanylitrilphthaloylsäure,  $\text{NH}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)\text{CN}$ . Prismen. Liefert mit Säuren das Ausgangsmaterial zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3174—79. 14/10. [19/9.] 1922. Berlin, Univ.-Lab.)

BEHRLE.

Friedrich Fuchs, *Über N-Carbonsäureanhydride*. (Vgl. CURTIUS u. SIEBER,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1545; C. 1922. III. 499.) Die Anhydride entstehen einfacher bei der Einw. von Phosgen auf die Aminosäuren, so entsteht aus Phenylglycin beim Einleiten des Gases in die gekühlte alkal. wss. Lsg. das Anhydrid gemäß:



Es gab mit Anilin das Anilid, mit Alkohol den Ester des Phenylglycins. Entsprechend war seine Einw. auf alle untersuchten Amino- und Hydroxylverb. Das Anhydrid aus p-Tolylglycin ist beständiger. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2943. 14/10. [10/7.] 1922. Jena.)

BENARY.

W. Krestinsky, *Untersuchungen aus dem Gebiet der Olefin-Magnesiumverbindungen*. III. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2762; C. 1923. I. 31.) Bei der Einw. von *Isocrotylbromid* und Mg auf Benzaldehyd entsteht u. a. *Phenylisocrotylcarbinol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Kp. 122—125°, D.<sup>20</sup> 0,9861, n.<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,53516. —  $\alpha$ -Methylisocrotylbromid ( $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -brom- $\beta$ -butylen,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylvinylbromid),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_3$ . Aus tert. Dimethyläthylcarbinol bei Behandlung mit Br und dann mit KOH in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Kp. 117—120°. Reagiert nur mit frisch durch J aktiviertem Mg unter B. von Trimethyläthylen ( $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , das auch aus der Mg-Verb. mit W. neben O-haltigen, nicht aufgeklärten Verb. entsteht. Mit Acetaldehyd liefert  $\alpha$ -Methylisocrotylmagnesiumbromid u. a. einen Alkohol  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  [*Methyl- $\alpha,\beta$ -dimethyl- $\alpha$ -propenylcarbinol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ ?], der nicht näher untersucht wurde. Vinylbromid reagiert sehr schnell mit Mg unter B. von Äthylen und Acetylen. Ob sich der entstehende Organo-Mg-Komplex teilweise vor diesem Zerfall bewahren und zu synthetischen Zwecken verwenden läßt, soll noch untersucht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2770—74. 16/9. [19/6.] 1922. Petrograd, Forst-Inst.)

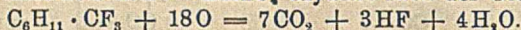
POSNER.

Albert Navez, *Mikrochemische Untersuchungen über das Cumarin*. BOURQUELOT und HÉRISSEY (Journ. Pharm. et Chim. [7.] 22. 289; C. 1921. I. 294) haben gezeigt, daß Cumarin in Melilotus in Form eines Glucosides vorkommt. Vf. sucht die Verteilung des Cumarins und des spaltenden Fermentes in den Pflanzenteilen festzustellen. Das Glucosid selbst konnte nur in geringer Menge isoliert werden. Es ist ein weißes, lockeres krystallinisches Pulver, l. in W., geruchlos. Es ist N-frei und enthält *melilotsaures* oder *hydrocumarsaures Cumarin* (vgl. ZWENGER und BODENBENDER, LIEBIGS Ann. 126. 257.). Mit 1%ig. HCl zerfällt es in *Glucose* und ein hoch komplexes Prod. Zum Nachweis wurden benutzt: Basisches Bleiacetat, Jodchlorzinklg., Jod, SbCl<sub>5</sub> und OSTSESches Pulver. Es bewährten sich nicht das Reagens von Sonnenschein-Goris und die FEHLINGSche Lsg. Die Zellen werden angegeben, die in den verschiedenen Pflanzenteilen das Glucosid enthalten, und Schnittzeichnungen der Gewebe gebracht. Es wird gezeigt, daß alle glucosidhaltigen Zellen auch Tannin enthalten. Vf. schließt daraus, daß das Glucosid einerseits *Tannin* und *Melilotsäure*, andererseits ein aus *d*-Glucose und hydrocumarsaurem Cumarin bestehendes Glucosid enthält. Dies zweite Glucosid wird *Cumarigen* genannt, so daß das Gesamtglucosid als das *Melilotannat des Cumarigens* aufzufassen wäre. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5.] 8. 159—75. 18/4. 1922. Brüssel, Univ. Bot. Inst. LEO ERRERA.)

SIELISCH.

Fréd. Swarts, *Über das Trifluormethylcyclohexan*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1920. 389. 399; C. 1921. III. 32.) *Trifluormethylcyclohexan* (E. —103,4° bzw. —103,5°) wird von HBr bei 180° (80 Stdn.) nur zu 3% angegriffen, gibt mit 1 Mol Br bei 108° (17 Tage) ein durch Fraktionierung trennbares Gemisch von Bromiden, überwiegend Dibromprod. — *Trifluormethylbromcyclohexan*,  $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ , Kp. 177—178°. D.<sup>16</sup> 1,561. Farblose Fl. von durchdringendem Geruch, gefriert nicht bei —70°. — *1-Trifluormethyl-2(4),3-dibromcyclohexan*,  $\text{CF}_3\cdot$

$C_6H_5Br$ , Kp.<sub>30</sub> 120—122°, Kp. 218—220° unter sehr leichter Zers., D.<sup>17</sup> 1,912. Erstarrt bei -80°. — *Trifluormethyltribromcyclohexan*,  $CF_3 \cdot C_6H_2Br_3$ , Kp.<sub>30</sub> ca. 150°, Kp. 260—265° (leichte Zers.). Bei 170° mit großem Überschuß an Br (13 Tage) gab 3,4- und 2,5-Dibrombenzoesäure. —  $KMnO_4$  oxydiert nach der Gleichung:



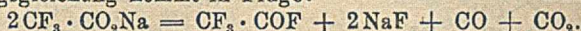
Erhitzen im Rohr mit W. und  $HgO$  gibt ein *Trifluormethylcyclohexan*,  $CF_3 \cdot C_6H_9$ , Kp. 104,5—105,5°, D.<sub>16</sub> 1,127; Bromadditionsprod., Kp. 219—220°. — 1-Trifluormethyl-2(4),3-dibromcyclohexan geht durch Zn in A. quantitativ (woraus die Konst. erhellt) über in ein *Trifluormethylcyclohexan*, Kp.<sub>762</sub> 104,7—104,9°, D.<sub>0</sub> 1,1368, D.<sub>16</sub> 1,1194. Die Verb. aus  $C_6H_{10}Br \cdot CF_3$  hat denselben F., aber etwas höhere D. — *Nitrotrifluormethylcyclohexan*,  $CF_3 \cdot C_6H_{10} \cdot NO_2$ . Durch Nitrieren von Trifluormethylcyclohexan im Rohr. Kp.<sub>30</sub> 124,5°, Kp. 224—225°. D.<sub>16</sub> 1,3154. Ll. in Alkali, das Na-Deriv. ist sl. in A. Außerdem entweichen bei der Nitrierung  $CO_2$  in großer Menge, CO und Stickoxyde, aus dem viscosen Rückstand konnte etwas *Bernsteinsäure* isoliert werden, im übrigen bestand er wesentlich aus zweibasischen fluorierten Säuren der  $C_6$ - u.  $C_7$ -Gruppe. Die Dest. der wss. Lsg. der Nitrierungsprodd. ergab noch *Trifluoressigsäure*. Diese Säure wurde neben *Trifluormethyladipinsäure* und *Bernsteinsäure* auch erhalten bei Einw. von  $HNO_3$  (D. 1,15) auf Trifluormethylnitrocyclohexan bei 135°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 331—43. [1/6.] 1922. Gent, Univ.)

BEHRLE.

Fréd. Swarts, *Über Trifluoressigsäure*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1922. 331; vorst. Ref.) Die Darst. der *Trifluoressigsäure* aus Trifluormethylnitrocyclohexan führte zur Ausarbeitung einer Darst. aus *Trifluortoluidin* über das Trifluortoluchinon mittels Chromsäure. Zu einer Lsg. von 1 Grammoll Trifluortoluidin in 1 kg  $H_2SO_4 + 1000$  ccm W. wird eine Lsg. von 1700 g  $Na_2Cr_2O_7$  in 2 kg  $H_2SO_4 + 1600$  ccm W. vorsichtig zugegeben (bis nach Zugabe von 700 ccm stürmische Gasentw. und Temperatursteigerung bis eventuell zum Kochen), später ist durch Erhitzen in leichtem Kochen zu erhalten und täglich je 500 ccm der Chlormlg. zuzufügen.

Alle 2 Tage werden ca. 300 ccm Fl. überdest., die durch W. ersetzt werden. Im Kühler kondensieren sich orangefarbene Nadeln des *m-Trifluorasotoluols*,  $CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CF_3 = C_{14}H_8F_6N_2$ , F. 82,3°, Kp. 282°, ll. in A., Ä., wl. in PAe. Umkrystallisierbar aus Eg. Nach 8 tägigem Erhitzen ist die harzige M. im Kolben verschwunden, man dest. bis zum Verschwinden der sauren Rk. des Destillats, dampft dieses nach Neutralisation zu Sirupkonsistenz ein, zieht mit A. aus und erhält daraus über das Na-Salz rund 250 g Trifluoressigsäure. Die harzige M., die im Anfang der Oxydation entstand, wurde ermittelt als das *Chinonanilid*  $CF_3 \cdot C_6H_2O(NH \cdot C_6H_5 \cdot CF_3)_2$  (Mol.-Gew. gefunden 468), aus dem 2% Cr nicht zu entfernen waren. — *Trifluoressigsäure*. Aus dem Na-Salz mit  $H_2SO_4$  bei 100° unter Vermeidung von Luftzutritt. Rhombische Tafeln, F. -15,25 bis -15,23°, Kp. 72,4 bis 72,5°, D.<sub>0</sub> 1,53515. Raucht stark an der Luft, von heftig reizendem Geruch, die Haut stark ätzend. Bildet mit W. bei 105,46° ein konstant sd. Gemisch von 79,4% der Säure. Molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\mu_\infty = 382$ . Ionisationskonstante + 50, ist also so stark wie Trichloressigsäure. — *Na-Salz*,  $CF_3 \cdot CO_2Na \cdot H_2O$ . Durch Zufügen von A. zur wss. Lsg. in rhombischen durchscheinenden Krystallen. Ähnlich die K-,  $NH_4$ - und Ba-Salze. — *Ag-Salz*, sl. in Bzl., worin es das doppelte Mol.-Gew. gibt wie das Ag-Difluoracetat. Krystallisiert mit Krystallbzl. Die Trifluoracetate zers. sich sehr wenig bei Einw. sehr starker Basen unter B. von Oxalsäure. — *Äthylester*,  $CF_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp.<sub>761</sub> 61,7°, D.<sub>16,7</sub> 1,19529,  $n_D^{20,7} = 1,30783$ ,  $n_D = 1,31237$ ,  $n_D = 1,31527$ . — *Trifluoressigsäureanhydrid*,  $(CF_3 \cdot CO)_2O$ . F. -65° (korr.), Kp. 39,5—40,1°. DD. 212,8. — *Trifluoracetamid*,  $CF_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . F. 74,8°, Kp. 162,5°, ll. in A. und Ä., wl. in Chlf., fast

unl. in PAe. Sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temp. — *Trifluoracetonitril*,  $\text{CF}_3\text{CN}$ . Kp.  $-61,5^\circ$ . W. absorbiert davon  $\frac{1}{2}$  Vol., A. 2 Vol. Wird durch KOH sofort zur Säure verseift. — *Trifluoracetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CF}_3$ . Bei Darst. (bei  $120-170^\circ$ ) Entweichen von  $\text{CO}_2$  und Fluorform, starker Isonitrilgeruch. Aus  $60\%$  ig. A. umkrystallisierbar, F.  $87,64^\circ$ , hierbei auch sublimierend, ll. in A. und sd.  $\text{CCl}_4$ , l. in k.  $\text{CCl}_4$ . — Die thermische Zers. von Na-Trifluoracetat bei  $340^\circ$  lieferte C, NaF,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CO,  $\text{CO}_2$ , Trifluoressigsäureanhydrid und *Trifluoracetylfluorid*,  $\text{CF}_3\text{COF}$ . Kp.  $-59^\circ$ , sehr stark mit W. und A. reagierend, von äußerst reizendem Geruch. Als Zersetzungsgleichung kommt in Frage:



Bemerkenswert ist die große Flüchtigkeit der Trifluoressigsäure und ihrer Derivv. — Vf. gibt zum Schlusse noch eine vergleichende Zusammenstellung der Kpp. u. anderer physikalischer Konstanten der entsprechenden Chlor- und Fluoroessigsäuren und ihrer Derivv. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 343—70. [1/6.] 1922. Gent, Univ.)

BEERLE.

H. Rupe und H. Schmid, *Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers*. 5. Mitteilung. *Anlagerung von Hydroxylamin an Methylencampher*. (4. vgl. RUPE und KUSSMAUL, Helv. chim. Acta 3. 515; C. 1920. III. 448.) Bei der Einw. von 1 Mol. Hydroxylamin auf 2 Mol. Methylencampher entsteht *Di-(methylcampher)-hydroxylamin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$  (I.). Farblose Blättchen aus verd. A., sintert bei  $104^\circ$ , F.  $109,5$  bis  $110,5^\circ$ . Mol.-Gew. in Bzl. 401. Hydrochlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{NCl}$ . Blättchen, die durch h. W. weitgehend hydrolysiert werden. Oxalat,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N})_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Mkr. Blättchen, F.  $169-169,5^\circ$ . Bei der Red. des Hydroxylaminderiv. mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  entsteht *Dicamphomethylamin* (II.). (F. des Oxalats  $196^\circ$ , etwas abhängig von der Art des Erhitzens.) — Durch Oxydation des Hydroxylaminderiv. mit  $\text{FeCl}_3$  in alkoh. Lsg. wurde eine Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  erhalten; *Oxymethylencampher* konnte nur in geringer Menge nachgewiesen werden, jedoch ließ sich zeigen, daß er durch längeres Kochen mit  $\text{FeCl}_3$  in  $\alpha$ -Chlorcampher und eine andere Verb. verwandelt wird. Die Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  zeigte kryoskopisch in Veratrol doppeltes, in anderen Lösungsm. 3—4-faches Mol.-Gew. Mkr. Krystalle aus verd. Eg., F.  $208-210^\circ$ . Ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Bzl. Unzers. l. in  $75\%$  ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unl. in Alkalien. — *N-Chlorid des*

$$\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \text{CO} \quad \text{I.} \quad \text{OH} \quad \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_8\text{H}_{14}$$

$$\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_8\text{H}_{14}$$

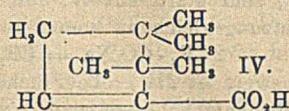
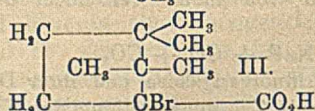
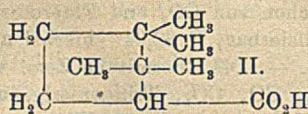
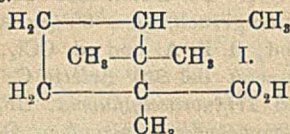
$$\text{C}_8\text{H}_{14} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH} \\ \text{CO} \quad \quad \quad \quad \quad \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_8\text{H}_{14}$$

*Di-(methylcampher)-hydroxylamins*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{NCl}$ . Aus dem Hydroxylaminderiv. u.  $\text{SOCl}_2$ . Weißes Krystallpulver aus Chlf. + Bzn. Wird bei  $135^\circ$  gelb, F.  $202$  bis  $205^\circ$  unter Zers. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Hydroxylaminderiv. entsteht in minimaler Menge ein stark basisches Prod.; die Analyse des Oxalats (F.  $158$  bis  $159^\circ$ ) stimmt ungefähr auf die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$  eines sauren Salzes des einfachen *Camphomethylhydroxylamins* (III.). (Helv. chim. Acta 5. 778—85. 2/10. [28/8.] 1922. Basel, Anst. f. organ. Ch.)

RICHTER.

H. Rupe und P. Briellmann, *Über Isocampholsäure*. Wenngleich die Vf. im Gegensatz zu VAN KREGTEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 36. 64; C. 1916. II. 387) und LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1883; C. 1922. III. 827) es für möglich halten, daß  $\alpha$ -Campholane Säure und Dihydrocampholensäure doch identisch sind, so ist Isocampholsäure jedenfalls entgegen MAHLA und TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1929; C. 1900. II. 331) verschieden von beiden Säuren. Nimmt man an, daß ihre B. bei der Kalischmelze des Camphers auf eine sekundäre Umlagerung der Campholsäure (I.) zurückzuführen ist, so gelangt man mit BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 352; C. 98. I. 1278) für Isocampholsäure zu Formel II. Die Vf. erhielten nun durch Abspaltung von HBr aus Bromisocampholsäure (III.) eine

ungesätt. Säure  $C_{10}H_{16}O_2$ , die Formel IV. besitzen sollte, aber opt.-akt. ist. Der Abbau dieser Säure mit  $O_3$  gab infolge Substanzmangels noch keine klaren Resultate.



Experimenteller Teil. Zur Abscheidung der *Isocampholsäure* aus dem Rohprod. der Kalischmelze neutralisiert man die Hauptmenge des Alkalis durch HCl, fällt Campholsäure mit  $CO_2$  und scheidet aus dem Filtrat mit HCl Isocampholsäure ab, die durch wiederholte Veresterung mit A. und HCl von noch beigemengter Campholsäure befreit und schließlich über das Amid gereinigt wird. Geruchloses, schwach gelbliches Öl,  $Kp_{10}$   $141^\circ$ .  $D_{20}^{20}$  0,9789.  $[\alpha]_D = 24,40^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 30,36^\circ$ ;  $[\alpha]_{Hg} = 35,70^\circ$ ;  $[\alpha]_F = 45,64^\circ$ ; in Bzl.:  $[\alpha]_C = 20,69^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 26,26^\circ$ ;  $[\alpha]_{Hg} = 30,70^\circ$ ;  $[\alpha]_F = 40,25^\circ$ .  $M_\alpha = 47,351$ ;  $M_D = 47,561$ ;  $M_\beta = 48,072$ . — *Äthylester*. Schwach pfefferminzartig riechende Fl.,  $Kp_{12}$   $103^\circ$ .  $D_{20}^{20}$  0,9426.  $[\alpha]_C = 21,23^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 26,64^\circ$ ;  $[\alpha]_{Hg} = 31,20^\circ$ ;  $[\alpha]_F = 40,28$ .  $M_\alpha = 56,51$ ;  $M_D = 56,71$ ;  $M_\beta = 57,38$ . — *Chlorid*,  $C_{10}H_{17}OCl$ . Aus der Säure u.  $PCl_5$  oder  $SOCl_2$ .  $Kp_{11}$   $103^\circ$ . — *Amid*,  $C_{10}H_{19}ON$ . Perlmutterglänzende Schuppen aus Bzn., F.  $112^\circ$ .  $Kp_{14}$  192 bis  $193^\circ$ . Ll. in A., Ä., Chlf., Eg., h. W., wl. in Bzl. u. Lg. Entsteht auch aus dem  $NH_4$ -Salz der Säure mit Ammoniumcarbonat bei  $230\text{--}250^\circ$ . — *Anilid*,  $C_{16}H_{23}ON$ . Nadelbüschel aus verd. A., F.  $119,5^\circ$ . Ll. in A., Ä., l. in Bzl. und Lg., unl. in W. — *p-Toluidid*,  $C_{17}H_{25}ON$ . Verfilzte Nadeln aus verd. A., F.  $133\text{--}134^\circ$ . — *Campholsäure*, mit KOH auf  $280^\circ$  erhitzt, liefert 6% *Isocampholsäure*. — Durch Oxydation von Isocampholsäure mit  $HNO_3$  wurde *Camphersäure* erhalten. Beim Behandeln von Isocampholsäure mit Br und P, zuletzt unter schwacher Erwärmung, entsteht *Bromisocampholsäurebromid*, das mit A. in *Bromisocampholsäureäthylester* übergeht. Farbloses Öl von intensiv pfefferminzartigem Geruch,  $Kp_8$   $125,5^\circ$ . Bei wiederholtem Kochen mit methylalkoh. KOH entsteht daraus die Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  (*Tetramethylcyclopentencarbonsäure*, IV.?). Bei  $-15^\circ$  nicht erstarrendes geruchloses Öl,  $Kp_8$   $146\text{--}147^\circ$ .  $D_{20}^{20}$  1,0374.  $[\alpha]_D = +15,88^\circ$ .  $AgC_{10}H_{15}O_2$ , feine Nadelchen. Durch Oxydation mit  $O_3$  in  $CCl_4$  entsteht eine gegen  $KMnO_4$  beständige Säure, deren Ca-Salz die Formel  $CaC_{10}H_{14}O_6 \cdot 2H_2O$  besitzt. (Helv. chim. Acta 5. 767—77. 2/10. [28/8.] 1922. Basel, Anst. f. org. Ch.)

RICHTER.

Bawa Kartar Singh, Raghunath Rai und Battan Lal, *Untersuchungen über optisch aktive Farbstoffe*. Teil I. *Camphoreine*. (Vgl. SIRCAR und DUTT, Journ. Chem. Soc. London 121. 1283; C. 1922. III. 1378.) Durch Einw. von Camphersäureanhydrid auf Phenole wird analog der B. von Fluoresceinen eine Reihe von Camphoreinen erhalten, deren Absorptionskurven gegeben werden. Diese Farbstoffe färben gebeizte Wolle und Seide, gehören zu den Diphenylmethanfarbstoffen, gehen leicht durch Pergamentpapiermembranen und können als Färbmittel für pflanzliche oder tierische Zellen verwendet werden.

Experimentelles. *Phenolcamphorein*,  $CO \langle C_6H_4 \rangle C(C_6H_4 \cdot OH)_2 = C_{32}H_{24}O_4$  (Druckfehler im Original). Aus 4 g Camphersäureanhydrid und 7 g Phenol mit ca. 4 g  $SnCl_4$  auf dem Wasserbad (12—14 Stdn). Rötlichbraune M., F.  $84^\circ$ . L. in A., Ä., Chlf., Blz., Aceton, unl. in W., rosa l. Alkali. Mit Acetanhydrid + Pyridin

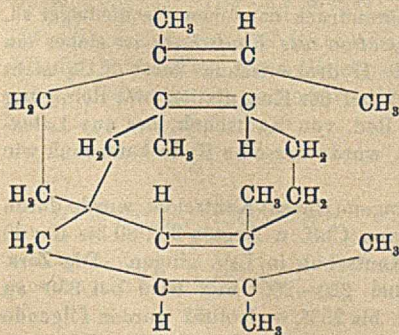


entsteht ein Diacetylprod. — *Phenolcamphoreinhydrat*,  $C_{12}H_{22}O_8$ . Beim Erhitzen obiger Mischung auf 120–125° (8 Stdn.). Aus 80%ig. Eg. dunkelbraune M., F. 120 bis 123°. L. in A., Ä., Chlf., Eg., Aceton, unl. in W. Grüne Fluorescenz in Eg., weniger in A. — *o-Kresolcamphorein*,  $C_{24}H_{38}O_4$ . Rotbraun, F. 78–80°. L. wie das Phenolhomologe.  $[\alpha]_D^{16} = +93^\circ$  in A.,  $[M]_D = \text{ca.} +353^\circ$ . Bei dieser und der vorigen Verb. gab  $ZnCl_2$  als Katalysator schlechte Ausbeuten. — *Diacetylderiv.*,  $C_{28}H_{32}O_6$ . Gelb, F. 68–70°  $[\alpha]_D = +67^\circ$  in A. — *Dibromderiv.*,  $C_{24}H_{16}O_4Br_2$ , gelb, Dunkelt bei 120°, F. 125°. — *o-Kresolcamphoreinhydrat*,  $C_{24}H_{26}O_8$ . Dunkelbraun, F. 125–130°. — *Hydrochinoncamphorein*,  $C_{22}H_{24}O_6$ . Gelblichbraunes Pulver aus Eg. auf Zusatz von W. F. 115–120°. Ll. in A., Ä., Eg., Aceton, wl. in Chlf. Fluoresciert in NaOH, A., Ä. und Eg. Färbt sehr schlecht. *Brenzcatechincamphorein*,  $C_{22}H_{24}O_6$ . Mit  $ZnCl_2$  als Katalysator bei 140–150° (3–4 Stdn.). Dunkelrote M. aus NaOH-Lsg. beim Ansäuern, F. 128–130°. Ll. in A., Ä., Eg., Aceton, Chlf., Bzl., unl. in W., fluoresciert grün in  $H_2SO_4$ . — *Phloroglucincamphorein*,  $C_{24}H_{22}O_7, 2H_2O$ . Orange gelb aus Eg. auf Zusatz von W., F. 215–218°. Ll. in A., Ä., Eg., Aceton, wl. in W., unl. in Bzl., Chlf. — *Pyrogallolcamphorein*,  $C_{22}H_{22}O_7$ . Rötlichbraun aus Eg. auf Zusatz von W., F. 155–158°. Ll. in A., Eg., Aceton, unl. in W., Ä., Bzl., Chlf. — *Tetraacetylderiv.*,  $C_{30}H_{30}O_{11}$ . Hellbraun, F. 92–94°. L. in Eg., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in Ä. oder A., unl. in W. — *Tetrabromresorcincamphorein (Camphereosin)*,  $C_{22}H_{18}O_6Br_4$ . Aus Resorcincamphorein mit Br in A. Aus Ä. rötlichgelb, F. 133–135°. L. in A., Eg., Ä., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., unl. in W. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1421–30. Juli. [10/5.] 1922. Indien, RAVENSHAW College.)

BEHRLE.

**P. Kirchoff**, *Zur Kenntnis der empirischen und strukturellen Zusammensetzung der natürlichen und künstlichen Kautschuke*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 30. 176; C. 1922.

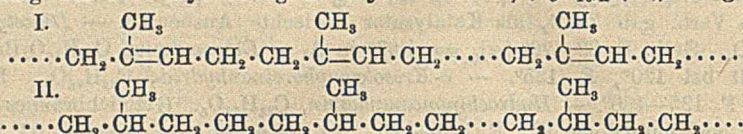
III. 434.) Die afrikanischen Kongo-Kautschuke sowie die synthetischen Isopren- und Piperylen-Kautschuke haben die empirische Zus.  $C_{10}H_{16}$ ; dagegen vollkommen reiner Parakautschuk  $C_{10}H_{17}$ . Diese Unterschiede offenbaren sich auch bei der Ozonisation und Oxozonisation. Der *Parakautschuk* muß eine offene Kette mit  $:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):$  bilden, in der noch andere Glieder vorkommen, wie dies auch das Auftreten von  $CO_2$ , Ameisen- und Bernsteinsäure bei der Ozonidspaltung zeigt. Eine räumliche Strukturformel des Parakautschuks,  $C_{30}H_{34}$ , von nebenstehendem



spiraligem Bau soll besonders eigenartige physikalische (Quellbarkeit, Viscosität) und chemische Eigenschaften des Kautschuks veranschaulichen. (Kolloidchem. Beihefte 16. 47–88. 1/9. [3/1.] 1922. Wimpasing [Oe.] LIESEGANG.

**H. Staudinger** und **J. Fritsch**, *Über Isopren und Kautschuk*. 5. Mitteilung. *Über die Hydrirung des Kautschuks und über seine Konstitution*. (4. vgl. STAUDINGER, MUNTWYLER und KUPFER, Helv. chim. Acta 5. 756; C. 1922. III. 1338.) Nach früher geäußerten Anschauungen (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1082; C. 1920. III. 230) reihen sich bei Polymerisationsvorgängen, die zu Kolloidmolekeln führen, die ungesätt. Molekeln gleichartig in so langen Ketten aneinander, daß die ungesätt. Natur gegenüber der Molekelgröße nicht mehr hervortritt. Kautschuk ist als ein sehr hochmolekularer KW-stoff mit vielen Äthylenbindungen (I.) aufzufassen, die durch Halogen, Halogenwasserstoff oder  $S_2Cl_2$  ganz oder teilweise abgesättigt werden können, ohne daß sich die kolloidalen Eigenschaften ändern. Bei

andern Rkk., z. B. Einw. von  $O_3$  oder  $HNO_3$ , kann eine Spaltung der Kette eintreten. Die verschiedenartigen Eigenschaften der einzelnen Kautschuksorten lassen sich zwanglos durch die Kolloidnatur erklären. Durch Behandlung von Plantagenkautschuk mit  $H_2$  und Pt unter 100 Atmosphären erfolgt langsam von  $250^\circ$  an, vollständig bei  $270^\circ$  Hydrierung zu *Hydrokautschuk*,  $(C_5H_{10})_x$  (II.), der gegen Br

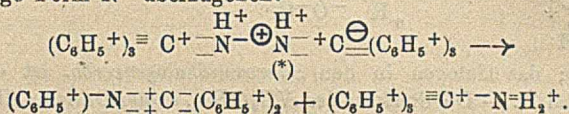


vollständig gesätt. ist und im Sonnenlicht damit unter B. eines Br-haltigen Prod. von kautschukartigen Eigenschaften reagiert. Die Depolymerisation des Kautschuks im Hochvakuum verläuft, wie schon E. FISCHER und HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2162; C. 1902. II. 256) angeben, nicht so tiefgreifend wie unter gewöhnlichem Druck. 30–40% bleiben als Harz im Rückstand. Die Ausbeuten an *Isopren* und *Dipenten* sind geringer, ein acyclisches Terpen konnte nicht beobachtet werden. Das Destillat enthielt ferner ein *Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ , das vielleicht ein hydriertes Cadalin darstellt, ein bicyclisches, vielleicht nicht einheitliches *Diterpen*,  $C_{30}H_{52}$ , einen *KW-stoff*,  $C_{35}H_{40}$ , und höher sd. Anteile. Hydrokautschuk zersetzt sich langsamer als Kautschuk und erst bei  $350\text{--}390^\circ$  unter quantitativem Zerfall in destillierbare Spaltprodd. der Formel  $(C_5H_{10})_x$ ; isoliert wurden ein *Penten* (as. *Methyläthyläthyl*?) und zwei ungesätt. *KW-stoffe*,  $C_{15}H_{20}$  und  $C_{50}H_{100}$ . Der glatte Zerfall in regelmässige Spaltstücke beruht wahrscheinlich darauf, daß der tertiäre H besonders beweglich und die Spaltung an dieser Stelle begünstigt ist. Das Auftreten eines *KW-stoffs*,  $C_{50}H_{100}$ , beweist, daß Hydrokautschuk wie Kautschuk eine sehr hohe Zahl von Isoprenmolekeln gleichartig gebunden enthalten muß. Bei der Zers. des Hydrokautschuks unter Atmosphärendruck entstehen die niedriger sd. Spaltstücke in größerer Menge. Die *Vulkanisation des Kautschuks* ist sicher ein chemischer Vorgang, da der gleichfalls kolloide Hydrokautschuk durch  $S_2Cl_2$  nicht verändert wird. Der Plantagenkautschuk wird bei der Koagulation und Reinigung nicht verändert, denn bei der katalytischen Red. von Kautschuk, der aus Latexmilch durch Fällen mit Aceton gewonnen war, wurde derselbe Hydrokautschuk wie aus Plantagenkautschuk erhalten.

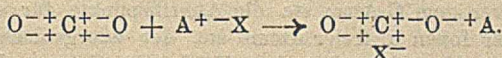
**Experimentelles.** Der verwandte Plantagen-(Hevea)-Kautschuk wurde durch 8–14tägiges Extrahieren mit einem Gemisch von Chlf. u. Aceton 20 : 80 bis 40 : 60 gereinigt, wobei 4–5% Harze und etwas Kautschuk in Lsg. gingen. Die Zers. des Kautschuks beginnt unter 0,1–0,3 mm bei  $220\text{--}250^\circ$  und wird bei  $350^\circ$  zu Ende geführt. Das Destillat sd. unter 0,03 mm bis  $255^\circ$ . — Isoliert wurden folgende Prodd., deren Doppelbindungen durch Bromtitration ermittelt wurden. *Dipenten*,  $C_{10}H_{16}$ ,  $Kp_{-11}$   $58^\circ$ ;  $D_{-20}$  0,8390;  $n_D^{20} = 1,4724$ . — *Sesquiterpen*,  $C_{15}H_{24}$ ,  $\Delta$  2.  $Kp_{-0,05}$   $88\text{--}91^\circ$ ;  $D_{-20}$  0,8895;  $n_D^{20} = 1,4980$ . — *Diterpen*,  $C_{20}H_{32}$ ,  $\Delta$  3.  $Kp_{-0,02}$   $118\text{--}122^\circ$ ;  $D_{-20}$  0,9046;  $n_D^{20} = 1,5065$ . — *KW-stoff*,  $C_{35}H_{40}$ ,  $\Delta$  4.  $Kp_{-0,04}$   $142\text{--}148^\circ$ ;  $D_{-20}$  0,9161;  $n_D^{20} = 1,5119$ . — *Hydrokautschuk*. Eine Lsg. von 20 g Kautschuk in Bzl. wurde mit 0,5 g Pt-Mohr versetzt, der Kautschuk mit A. gefällt, getrocknet und im Rotierautoklaven 10 Stdn. unter 100 Atmosphären mit  $H_2$  auf  $270\text{--}280^\circ$  erhitzt. Mit Ni wurde unter gleichen Bedingungen nur partiell hydrierter Kautschuk erhalten. Hydrokautschuk ist eine farblose, durchsichtige, zähe M. ohne elastische Eigenschaften, kolloidal l. in Bzl., Chlf., Ä., unl. in A. u. Aceton. Die Lsgg. lassen ultramkr. größere Teilchen erkennen. Bei der Dest. unter 1 mm wurden folgende Prodd. erhalten. *KW-stoff*,  $C_{50}H_{100}$ .  $Kp_{-0,014}$   $268\text{--}275^\circ$ . — *KW-stoff*,  $C_{15}H_{20}$ .  $Kp_{-0,05}$   $100\text{--}105^\circ$ . — *Penten*,  $C_5H_{10}$ .  $Kp.$   $30\text{--}40^\circ$ . Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  und  $O_3$  wurden Ketone erhalten, deren Nitrophenylhydrazone bei  $123^\circ$  bezw.

110—112° schm.; beide gaben mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Methyläthylketons (F. 123—124°) Depressionen. (Helv. chim. Acta 5. 785—806. 2/10. [2/9.] 1922. Zürich, Techn. Hochsch.) RICHTER.

Julius Stieglitz, *Die Anwendung der Elektronentheorie der Valenzen auf organische Verbindungen*. Vf. zeigt an Beispielen aus verschiedenen Gruppen organischer Verbb., daß die *Theorie der polaren Valenzen* den Tatsachen mehr entspricht, als die Theorie nichtpolarer Valenzen. — Für die molekulare Umlagerung des *s*-Bistriphenylmethylhydrazins sieht Vf. den Grund darin, daß das eine N-Atom (\*) 2 Elektronen (vermutlich die mit  $\ominus$  bezeichneten) am benachbarten C-Atom an sich reißt, um in die beständige Form  $N \equiv$  überzugehen:

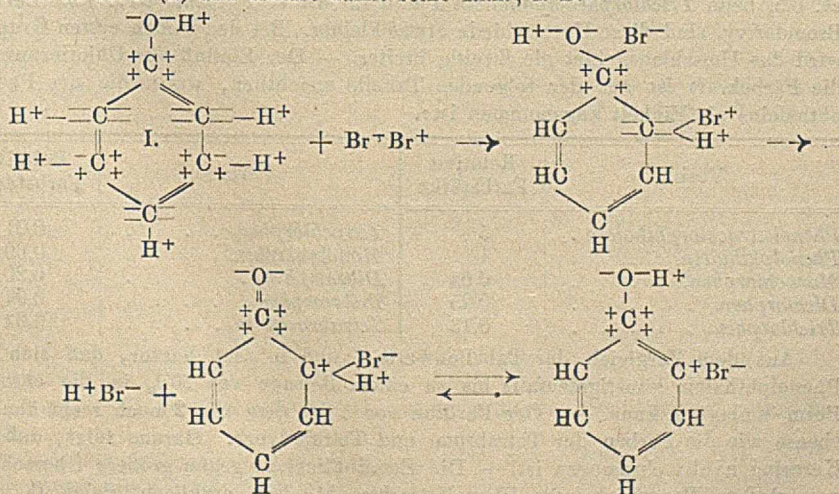


In ähnlicher Weise lassen sich die Umlagerungen von Chlor- und Bromamiden, Hydroxylaminderivv., Peroxyden usw. erklären. — Die immer nur in einer Richtung verlaufenen Anlagerungsreakk. des  $CO_2$  und unzähliger organischer Verbb., die unges. Gruppen C:O, C:S, C:N enthalten, verlaufen stets im Sinne der Theorie polarer Valenzen:



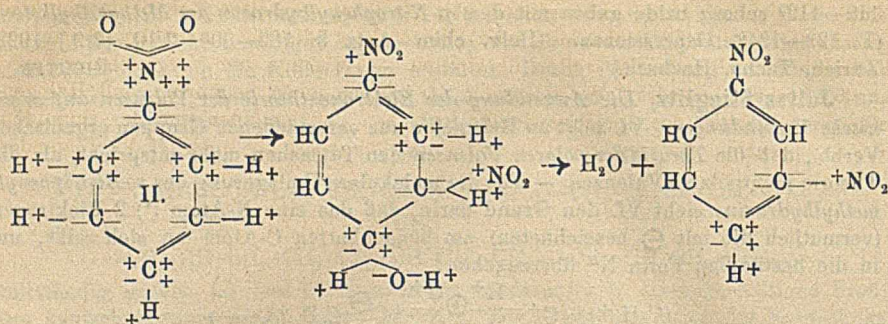
*Propylen* verhält sich so, als ob der bei weitem größte Teil folgende bestimmte

polare Struktur:  $H_3C - \overset{H}{C^+} - \overset{H}{CH}$  besitzt; daneben sind vielleicht die elektromeren Verbb.:  $CH_3 \cdot C^+ - \overset{H}{CH}$  und  $H_3C \cdot C^+ - \overset{H}{CH}$  vorhanden. Daß bei der Anlagerung von ClBr Gemische von  $H_3C \cdot CHCl \cdot CH_2Br$  und  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$  entstehen, erklärt Vf. durch Annahme eines Gleichgewichts:  $Br^+Cl^- \rightleftharpoons Cl^+Br^-$ . -- Dem *Phenol* gibt Vf. Struktur (I.) und erklärt damit seine Rkk.; z. B.:



*Nitrobenzol* (II.) bildet *m*-Dinitrobenzol im Sinne folgender Formeln (s. S. 72).

*Alkylhalogenide* haben die Struktur:  $RC^+X^-$ , und zwar sind sie so gut wie



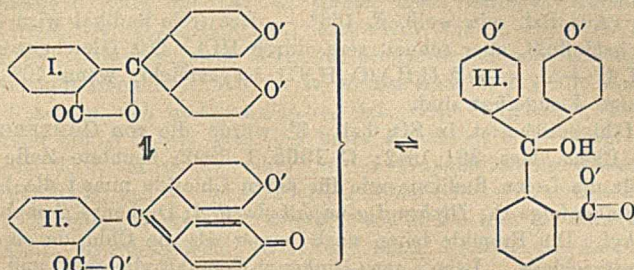
nicht ionisiert; das Halogen in den *Säureamidhalogenverb.* ist dagegen positiv:  $R \cdot CO \cdot HN^-(Hal^+)$ . — Die Struktur des  $NH_2OH$  u. seiner Derivv.:  $(H^+)_2N^+O^-H^+$  etc. entspricht genau dem chemischen Verhalten. — *Organische Säuren* reagieren gemäß folgender Struktur:  $R \cdot C^+ \begin{matrix} +O \\ +O^- \end{matrix} H^+$ . — Vf. zeigt, daß für Oxydation u. Red. organischer Verb. bei gewöhnlicher Temp. dieselben Gesetze gelten wie für anorganische Verb., nämlich daß die Valenzen an doppelter oder dreifacher Bindung, 2- und 3-wertigem C-Atom etc. die Angriffspunkte für die Rkk. sind, wie die Valenzen freier Ionen u. freier Atome etc. der anorganischen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1293—1313. Juni [7/9.] 1922. Chicago, Univ.) SONN.

A. Thiel, *Zur Frage nach dem Mechanismus des Farbumschlags einiger Phthaleine*. (Vgl. THIEL und MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1312; C. 1922. III. 146.) Beim Studium der l. c. beschriebenen Halogenderivv. des Phenolphthaleins erhielt Vf. folgende Resultate. Das Umschlagsgebiet, das für *Phenolphthalein* bei der benutzten Indikatorkonz. zwischen  $pH$  8 und 10 lag, erfuhr durch die Halogenierung eine merkliche Verschiebung nach der sauren Seite. Diese betrug, als  $pH$ -Differenz ausgedrückt, für die beiden nur in einem Seitenring chlorierten Verb. ca. 0,5, beim *Trichlorphenolphthalein* 1 und für die *s. Tetrachlorverb.* 1,5. Bei den Bromderivv. sind diese Unterschiede etwas kleiner. Bei den beiden ersten Gruppen wird das Umschlagsgebiet gleichzeitig breiter. — Der Einfluß der Chlorierung auf die Färbekraft ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, worin die des Phenolphthaleins als Einheit angenommen ist:

Verb.	Relative Farbstärke	Verb.	Relative Farbstärke
<i>Phenoltetrachlorphthalein</i> . . . . .	5	<i>Tetrachlorphen.</i> . . . . .	0,01
<i>Phenolphthalein</i> . . . . .	1	<i>Monobromphen.</i> . . . . .	0,60
<i>Monochlorphen.</i> . . . . .	0,65	<i>Dibromphen.</i> . . . . .	0,20
<i>Dichlorphen.</i> . . . . .	0,25	<i>Tribromphen.</i> . . . . .	0,04
<i>Trichlorphen.</i> . . . . .	0,13	<i>Tetrabromphen.</i> . . . . .	0,01

Aus dem Vergleich der Tabellenwerte 1 und 5 geht hervor, daß sich das Phenolphthalein günstigstenfalls bis zu einem Betrage von 20% in die chinoide Form umlagern kann. — Der Farbton von 1 ist dem von 2 noch recht ähnlich, ebenso wie die Farben der Tetrabrom- und Tetrajodverb. Daraus folgt, daß der Kernring nicht chromogen ist. — Die Empfindlichkeit gegen größere Überschüsse von starken Basen ist beim Phenoltetrachlorphthalein praktisch gleich 0, beim Phenolphthalein deutlich und steigert sich im allgemeinen mit fortschreitender Halogensubstitution in den Seitenringen, so daß die Tetraderivv. unter gleichen Bedingungen die weitgehendste Entfärbung durch Lauge zeigen. Die entfärbende Wrkg. von A. geht im großen u. ganzen derjenigen überschüssiger Lauge parallel.

Auch hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Temp. verhalten sich beide Einflüsse gleichartig. Bei 100° beobachtet man Farbstärken, die die maximalen Werte bei Zimmertemp. mitunter bei weitem übertreffen. — Wie aus dem Vergleich der Farbstärken erhellt, bewirkt die Belastung der chromogenen Seitenringe mit Halogen eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der lactoiden und der chinoiden Form zugunsten der ersten. Für den Entfärbungsvorgang entwirft Vf. folgendes Schema:



wobei er jedoch noch offen läßt, ob III. aus I. oder II. entsteht. Aus stereochemischen Gründen erscheint die B. von II. aus I. wahrscheinlicher. Durch die Unters. der Kinetik dieser Entfärbungsark. soll die Frage entschieden werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 479—88. 17/3. [Januar] 1922. Marburg, Univ.) OHLE.

**M. Gomberg** und **F. W. Sullivan jr.**, *Triphenylmethyl*. Teil 30. *Diphenyl-β-naphthylmethyl* und die Farbe freier Radikale. (29. vgl. GOMBERG u. SCHOEFFLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1655; C. 1920. I. 259.). Neben den Eigenschaften des *Diphenyl-β-naphthylmethyls* wurde die Beziehung zwischen Farbe und Konst. bei freien Radikalen studiert und die Unters. ausgedehnt auf deren Sauerstoffabsorption, die Rk. mit Jod, die Wirkg. von Licht und Säuren, die Leitfähigkeit, die Dissoziation der Hexaaryläthane, die B. von Additionsverb. und den Einfluß der Änderung der Verdünnung und Temp. auf die Farbe der Lsgg. Bzgl. des letzten Punktes wird gefolgert, daß die Farbbildung in Lsgg. der freien Radikale nicht nur von der Spaltung der Hexaaryläthane in Triarylmethyle herrühren kann, sondern daß außerdem noch eine Tautomerisierung des benzoiden Triarylmethyls in die chinoiden Form vorliegt und daß das Gleichgewicht der beiden Rkk. durch Wechsel der Konz. bzw. durch den der Temp. nicht gleichmäßig beeinflußt wird.

Experimentelles. *Diphenyl-β-naphthylcarbinol*,  $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C(OH) = C_{28}H_{18}O$ . *β-Naphthalinsulfonsäure* wird nach ECKSTRAND (Journ. f. prakt. Ch. 38. 139) in das Nitril (F. 68°) übergeführt, dieses hydrolysiert, die entstandene *β-Naphthoesäure* mit  $CH_3O$  oder A. verestert und daraus mit  $C_6H_5MgBr$  das Carbinol gewonnen, wobei der Ä. nach B. des GRIGNARDreagenses durch Bzl. oder besser Toluol ersetzt wurde (Temp. ca. 115° nach Zugabe des Esters). Ausbeute aus dem Ester 65%. Aus A. oder  $CS_2$  unter Zugabe von PAE. weißes Prod., F. 117,5°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsm. — Gibt mit sd. Eg. das *Fluorenderivat*,  $C_6H_4 > CH \cdot C_6H_5$ , F. 137°, und mit Zinkstaub in sd. Eg. das *Diphenyl-β-naphthylmethan*,  $C_{28}H_{18}$ . Aus A. F. 77—78° (vgl. LEHNE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 258). — *Diphenyl-β-naphthylmethylchlorid*,  $C_{28}H_{17}Cl$ . Aus dem Carbinol in Ä. mit  $HCl + CaCl_2$ . Aus PAE. F. 94,5°. Gibt rote Additionsverb. mit  $SnCl_4$  und  $HgCl_2$ , mit  $NaOC_2H_5$  den entsprechenden *Athyläther*, F. 114°, mit Anilin das *Anilid*, F. 158,5°. — *Diphenyl-β-naphthylbromid*,  $C_{28}H_{17}Br$ . Aus dem Carbinol mit  $CH_3COBr$  F. 136°. Zers. bei langem Stehen unter Rotfärbung. — *Diphenyl-β-naphthylmethyl*,  $C_{28}H_{17}$ .

Aus dem Chlorid mit Ag in CS<sub>2</sub> analog früheren Methoden. Ll. in den gewöhnlichen Lösungsm. außer PAe. F. in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre 135–140° zu rötlicher Fl. Ist trocken stabil bei Zimmertemp., kann kurze Zeit ohne Oxydationsgefahr der Luft ausgesetzt sein. Am besten umzukristallisieren aus Ketonen, Dauer 2–3 Tage. Gibt von mehreren untersuchten Lösungsm. nur mit Methylbutylketon eine Additionsverb. der Zus. R<sub>3</sub>C·CR<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O. — *Diphenyl-β-naphthylmethylperoxyd*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ausbeute aus dem freien Radikal wechselt stark: mit Luft in Ä. 72%, in Bzl. 46%. Aus Bzl. rein weiß, F. 166°. — Das freie Radikal wird durch Licht nur langsam beeinflußt, aber schnell zers. durch HCl. Das Gleichgewicht der Rk.  $2(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C + J_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)CJ$  ist erreicht, wenn 70% der theoretischen Menge J zugefügt sind.

Zu Leitfähigkeitsbest. in SO<sub>2</sub> bei –8° wurde die von GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1342; C. 1905. I. 1392) benutzte Zelle etwas abgeändert. Für die freien Radikale wie für deren Chloride nimmt die Leitfähigkeit in folgender Reihenfolge ab: *Diphenyl-α-naphthylmethyl*; *Diphenyl-β-naphthylmethyl*; *Triphenylmethyl*. Die Bromide leiten noch besser als die Chloride ohne große individuelle Unterschiede. Lsgg. von *Diphenyl-β-naphthylmethyl* und *Triphenylmethyl* in SO<sub>2</sub> + Toluol leiteten viel besser als in SO<sub>2</sub> allein. — In HCN (+ Bzl.) leiten die Bromide ungefähr doppelt so gut wie die Alkalihaloide in W., die Chloride etwas schlechter mit denselben Unterschieden wie in SO<sub>2</sub>. — In SO<sub>2</sub> lösen sich *Triphenylmethyl* orange-gelb, *Diphenyl-α-naphthylmethyl* grün, *Diphenyl-β-naphthylmethyl* rot; ihre Haloide geben dieselben äußerst intensiven Farben in SO<sub>2</sub>, HCN oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei zu bemerken ist, daß die durch elektrolytische Dissoziation bewirkte Farbbildung gänzlich verschieden ist von demselben Phänomen, das durch die B. des freien Radikals in nichtdissoziierenden Lösungsm. hervorgerufen wird. — Die Gefrierpunktsbest. von *Diphenyl-β-naphthylmethyl* in CCl<sub>4</sub> (wobei zu berücksichtigen ist, daß die Gefrierpunktskonstante mit der Depression variiert), ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Br (sehr geeignet bei –17°), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub>, Cyclohexan, p-Bromtoluol, p-Dichlorbenzol und Naphthalin ergaben, daß auch hier mit wachsender Verdünnung die Dissoziation zunimmt, ausgenommen bei Cyclohexan, das so stark assoziierend wirkt, daß in 5%/ig. Lsg. das freie Radikal fast ganz assoziiert ist.

Einen überzeugenden Beweis dafür, daß die Farbe nicht proportional der Dissoziation ist, liefern Verss. über die Beziehung zwischen Dissoziation und dem Betrag an O<sub>2</sub>, der zur Entfärbung einer Lsg. des freien Radikals notwendig ist. Eine 2%/ig. Lsg. des Hexaaryläthans ist beim E. in p-Bromtoluol zu ca. 30% dissoziiert, während eine Lsg. in Brombenzol von derselben Konz. und bei derselben Temp. schon durch 14% des Betrags an O<sub>2</sub> entfärbt wird, der zur vollständigen Oxydation nötig wäre. Offensichtlich rührt dies daher, daß die monomolekulare Form als 2 Tautomere existiert, von denen eines farbig ist und schneller mit O<sub>2</sub> reagiert als die farblose Form. — Zum quantitativen Vergleich der Farbe von Lsgg. der freien Radikale mußte das Colorimeter von CAMPBELL und HURLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1112; C. 1911. II. 926) für Ausschluß von O<sub>2</sub> umkonstruiert werden. In Cyclohexan, Benzol und Nitrobenzol hat die Farbe des freien Radikals ungefähr dieselbe Intensität und nimmt bei der Verdünnung — trotz des Unterschiedes in der Dissoziation in diesen Lösungsm. — in gleicher Weise ab. Bei Abnahme der Konz. von 5% zu 1% verdoppelt sich beinahe die Intensität der Farbe in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, während die Änderung der Dissoziation über dieses Intervall geringfügig ist, wogegen in Cyclohexan die Dissoziation dreimal so stark ansteigt als die Farbe. — Eine Lsg. des freien Radikals in CCl<sub>4</sub> oder Toluol bei –40° ist nur wenig gefärbt, obwohl die Dissoziation 15–20% beträgt. Bei Erwärmen beginnt zwischen –30° und –20° die Färbung zuzunehmen und steigt mit einer Erhöhung der Temp. von 50° um das 10fache, während die Disso-

ziation im selben Temperaturintervall nur um die Hälfte zunimmt. Die Tatsache, daß die Farbe der Lsgg. des freien Radikals beim Abkühlen nicht unter ein bestimmtes Maß sinkt, kann auf der Ggw. von gefärbten Verunreinigungen beruhen, was an den gemessenen Werten eine entsprechende Korrektur erfordern würde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1810—33. August. [5/6.] 1922. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BEHRLE.

A. Elizabeth Hill und A. K. Balls, *Eine sulfierte Naphthylarsinsäure*.  $\alpha$ -Naphthylarsinsäure,  $C_{10}H_7AsO(OH)_2$ , dargestellt analog BART (D. R. P. 250264; C. 1912. II. 882) durch langsame Zers. (bei Zimmertemp.) der diazotierten Lsg. von  $\alpha$ -Naphthylaminhydrochlorid. Aus h. W. weiße Nadeln, F. 197°, l. in h. W., A.,  $CH_3OH$  und Aceton, unl. in Mineralsäure, Bzl.,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , Chlf., Toluol u. Xylol. Mit rauchender (20%)  $H_2SO_4$  geht sie unter Erhöhung der Temp. auf 80—100° (Rühren) mit 60% Ausbeute über in  $\alpha$ -Naphthylarsinsäuremonosulfonsäure,  $C_{10}H_7AsO(OH)SO_3H$ , aus W. weiße Platten, schm. oder zers. sich nicht unter 250°, ll. in h. W., Alkalien, Aceton, A.,  $CH_3OH$ , wl. in Ä., unl. in Mineralsäuren, Bzl.,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , Chlf., hygroskopisch. Gibt mit alkal.  $KMnO_4$  ein As- und S-haltiges Phthalsäurederiv. Durch Zufügen der berechneten Mengen  $K_2CO_3$  wurden 3 weiße, in W. ll. K-Salze erhalten. Das K wurde nach Ausfällen des größten Teils der Sulfonsäure mit konz.  $HCl$  im Filtrat mit  $HClO_4$  bestimmt, die gleichzeitig die nicht ausgefallte Sulfonsäure zu alkoholl. Substanzen oxydierte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2051—54. Sept. [12/6.] 1922. Philadelphia, HENRY PHIPPS Inst., Univ. of Pennsylvania)

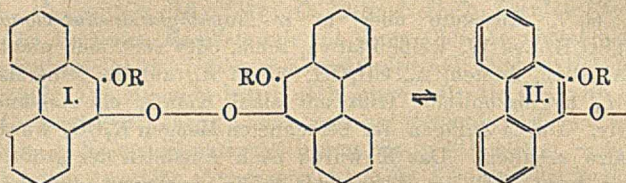
BEHRLE.

Stefan Goldschmidt, *Über einwertigen Sauerstoff*. Teil I. (Vorläufige Mitteilung). Bei der Unters. der Frage, ob die Oxydationsprodd. von Hydrochinonen, bei denen der H einer OH-Gruppe substituiert ist, Neigung zur Dissoziation in Radikale zeigen, stellte Vf. fest, daß Guajacol, in äther. Lsg. bei niedriger Temp. mit großem Überschuß an  $PbO_2$  (besser noch mit Wismutsäure) geschüttelt (5 Min.), eine sehr zersetzliche, grüne bis blaugrüne Lsg. ergibt. Unter gleichen Bedingungen wird Hydrochinonmonomethyläther zu kornblumenblauer Lsg. oxydiert, die sich bei  $-20^\circ$  in  $\frac{1}{4}$  Stde. zersetzt. Beim Abkühlen auf  $-80^\circ$  werden beide Lsgg. bedeutend heller, die Farbe kehrt bei raschem Erwärmen bis zum Sieden des Ä. wieder. Die aus Guajacol bereitete Lsg. ist gegen  $O_2$  gänzlich unempfindlich, Entfärbung tritt sofort ein bei Zufügen von Hydrochinon, Brenzcatechin, Phenylhydrazin oder Triphenylmethyl, sowie durch wss. Ammonsulfid oder Säuren. Zufügen von äth. Jodlsg. läßt rasch die blaue Farbe in gelb umschlagen, darauffolgendes Schütteln mit Thiosulfat entfärbt, wodurch bestimmt wurde, daß nur ein kleiner Teil des angewandten Guajacols oxydiert ist. Infolge der Tatsache, daß die Reaktionsprodd. der Guajacolyoxydation sich nach Entfernung des Guajacols wieder blau oxydieren lassen, ist die Auffassung, daß hier Radikale der Formulierung  $CH_2O \cdot C_6H_4 \cdot O \dots$  vorliegen, wohl nicht haltbar. —  $PbO_2$  gibt mit *o*-Kresol eine blutrote, mit  $\alpha$ -Naphthol eine blaurote, mit  $\beta$ -Naphthol eine hellgrüne Lsg. (Ber. Dtech. Chem. Ges. 55. 3194—97. 14/10. [22/7.] 1922. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

BEHRLE.

Stefan Goldschmidt und Walter Schmidt, *Einwertiger Sauerstoff*. Teil II. *Über Phenanthroxyle*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die von den Vf. dargestellten Monomethyl-, -äthyl- und -acetylphenanthrenhydrochinone zeichnen sich dadurch aus, daß bei Oxydation mit  $K_3Fe(CN)_6$  oder  $PbO_2$  farblose, in Alkali unl. Körper entstehen, welche sich in Lösungsm. mit grünlichgelber Farbe — beim Acetylderiv. erst in sd. Benzoesäureester unter Zers. — lösen, die sich beim Stehen vertieft. Es wird dies auf ein Gleichgewicht zwischen 9-Alkoxy- (bezw. Acyloxy)-10-phenanthrylperoxyden (I.) und 9-Alkoxy- (bezw. Acyloxy)-10-phenanthroxyle (II.) zurückgeführt. Letztere neuen Sauerstoffradikale unterscheiden sich von anderen bekannten Radikalen graduell durch ihre außerordentlich langsame Dissoziation und ihre ver-

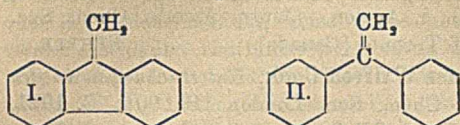
hältnismäßig geringe Farbe. Mol.-Gew.-Bestat. ergaben, daß beim Lösen der Alkylprodd. bis zur Einstellung des Gleichgewichts  $2\frac{1}{2}$  Stdn. vergehen, in einer  $\frac{1}{100}$ -n. Lsg. des Methylprod. sind dann bei Zimmertemp. 37% des Äthylprod. 62% in Radikale dissoziiert. Die Radikale reagieren nicht mit NO oder O<sub>2</sub>, letzterer bildet zwar nach längerer Zeit *Phenanthrenchinon*, wie übrigens auch die Einw. von Br auf die Äthylverb. Red. bildet die Monoäther zurück, Hydrochinon wird durch die Radikale zu Chinon dehydriert. Mit metallischem K tritt wohl Rk. ein, aber das K-Salz des Äthylprod. wird erst prompt durch Verwendung des *Phenylbiphenylketonkaliums* gebildet und gibt bei der Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder reinen Monoäthyläther. Mit *Triphenylmethyl* reagieren beide Alkylderiv., die entstehenden Prodd. liefern bei der Hydrolyse Triphenylcarbinol und den entsprechenden Monoäther.



Experimentelles. *Phenanthrenhydrochinonmonomethyläther*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Aus Phenanthrenhydrochinon mit Dimethylsulfat in 5%ig. KOH unter peinlichstem Luftabschluß (Kochen, 36 Stdn.). Ausbeute 7–12%, oft entstand überhaupt kein Methyläther, sondern nur braune Schmierer, in PAe. unl. Ab 92° Braunfärbung, F. 103°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsm., l. in h., wl. in k. PAe., ll. in verd. NaOH, woraus sich langsam Phenanthrenchinon abscheidet. Mol.-Gew. 224. — *Phenanthrenhydrochinonmonoäthyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Aus Phenanthrenchinon und Zinkäthyl nach JAPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1306). Krystallisiert mit 1 Mol. A. — *Phenanthrenhydrochinondimethyläther*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Aus Phenanthrenchinon u. Zinkmethyl in theoretisch nicht ganz durchsichtiger Rk. Aus Bzl. weiße Krystalle, F. 87°, ll. in den gewöhnlichen Lösungsm., unl. in sd. NaOH. — *Phenanthrenhydrochinonmonoacetylexer*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Aus dem Hydrochinon mit Acetanhydrid. Aus Bzl. + Chlf. filzige Nadeln, F. 170° (Zers.). Durch NaOH Verseifung zu Phenanthrenchinon. — *9-Methoxy-10-phenanthrylperoxyd*, C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (vgl. I.). Aus dem Monomethyläther in 2,5%ig. KOH mit 1 Mol. 10%ig. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Aus mit Ä. versetztem Bzl. weiße Krystalle, F. 165° (Zers.). Kaum l. in PAe., wl. in Ä., ll. in Bzl. und Toluol, sl. in Chlf. Farbe der Lsgg. ist grünlichgelb bis gelb, zunehmend in äquimolekularen Lsgg. von PAe. zu Chlf. Colorimetrische Bestat. ergaben Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes entsprechend der Dissoziation in das Radikal (vgl. II.). — *9-Äthoxy-10-phenanthrylperoxyd*, C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Aus dem Monoäthyläther mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oder PbO<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in absol. Ä. Aus Bzl. + PAe. F. 138° (Zers.), ll. in Chlf., langsam l. in Bzl. und Toluol, wl. in Ä., fast unl. in PAe. Gelblichgrüne Farbe in den Lösungsm. Krystallisiert mit 2 Mol. Bzl. Colorimetrische Bestat. ergaben auch hier Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes. Red. mit Zinkstaub, Phenylhydrazin oder HJ ließ den Monoäthyläther entstehen. Einw. von O<sub>2</sub> bildet nach 8-tägigem Schütteln etwas Phenanthrenchinon und nach 4 Wochen *Diphensäure*. — *9-Acetyloxy-10-phenanthroxylperoxyd*, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Aus dem Monoacetylderiv. mit PbO<sub>2</sub> in absol. Ä. Schneeweiße Rhomben aus Chlf.-Ä., F. 208–209° (Zers.). Die Lagg. sind farblos, swl. in Ä., wl. in h. Bzl., l. in Chlf. Unl. in sd. NaOH, bräunlich l. in sd. Benzoesäureester, Farbe bleibt beim Abkühlen. Mol.-Gew. in Chlf. 515, 531 (berechnet 502). Wird durch Phenylhydrazin nicht verändert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3197–3215. 14/10. [22/7.] 1922. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)



Heinrich Wieland, Fritz Reindel und Juan Ferrer, *Über Biphenylenäthylen*. Die Darst. des *Biphenylenäthylens* (I.) wurde in der Absicht unternommen, die Eigenschaften dieses Körpers mit denen des a. Diphenyläthylens (II.) zu vergleichen.



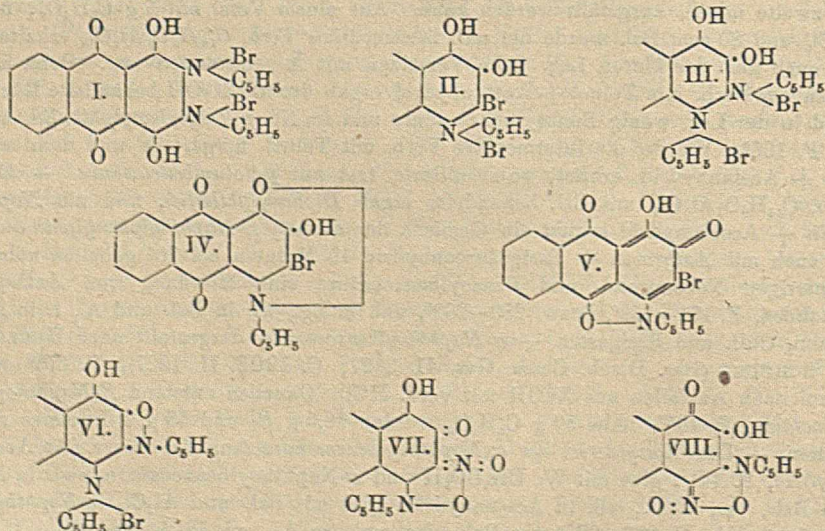
Beim Überleiten von *Fluoren* über erhitztes  $\text{PbO}$  soll sich *Biphenylenäthylen* bilden, doch haben Vf. stets nur ein Gemisch von *Fluoren* u. *Dibiphenylenäthylen* erhalten. Unreines

*Biphenylenäthylen* erhält man beim Erhitzen von *9-Methylfluorenol* mit Aluminiumphosphat im Vakuum; es beginnt bei  $250^\circ$  überzudest. Die Reindarst. gelingt auf diesem Wege nicht, da stets eine Polymerisation eintritt. Man isoliert daher zunächst das Dibromid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , breite Nadeln aus A., F.  $143^\circ$ . Die Entbromung wird mit Zn-Staub und Eg. in A. durchgeführt. Das Prod. wird in Ä. aufgenommen, aus dem es rein auskristallisiert. — *Biphenylenäthylen*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , F.  $53^\circ$ ; glänzende Prismen, sl. in den meisten Solventien. Hydrierung mit  $\text{H}_2$  u. Palladiumschwarz gibt *9-Methylfluoren*, F.  $45-46^\circ$ . Polymerisation tritt bei Tageslicht und beim Erwärmen ein; das Polymere ist möglicherweise als *Tribiphenylenecyclohexan* aufzufassen; es hat F.  $270^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3313—17. 14/10. [5/8.] 1922. München, Techn. Hochschule, und Freiburg i. Br., Univ.) MARK.

T. C. Mc Mullen, *Die Friedel-Craftsreaktion mit Phthalsäureanhydrid*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1965; C. 1922. I. 1403.) Die Rk. zwischen *Phthalsäureanhydrid* und *Benzol* vollzieht sich über folgende Stufen:  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Al}_2\text{Cl}_6 \rightarrow$  klare Lsg.  $\rightarrow$  viscoser Nd.  $\rightarrow$  *o-Benzoylbenzoesäure*. Die klare Lsg. enthält wohl 2 Reaktionsstadien, von denen, wie der Vers. ergab, nur das erste auf Zufügen von Naphthalin Naphthoylbenzoesäuren liefert, dagegen aber nur das zweite mit Ä. ausgefällt werden kann. Aus einem Vers. mit 5 g  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ , 9 g  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und 80 cem Bzl. wurde die unl. intermediäre Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Al}_2\text{Cl}_6$  erhalten, die auch aus der klaren Lsg. beim Versetzen mit Ä. entstanden war. Beim Erhitzen der Verb. mit Toluol + Acetanhydrid ergab der mit NaOH behandelte Rückstand in der Lsg. wenig Benzoylbenzoesäure und im Nd. *p-Tolylphenylphthalid*, aus A. F.  $106^\circ$ . Wurde die intermediäre Verb. mit Toluol hergestellt und dann mit Bzl. + Acetanhydrid erhitzt, so resultierte fast nur *p-Tolylbenzoesäure*. — Die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_3\text{Al}_2\text{Cl}_6$  mit Bzl. behandelt, ergab *Diphenylphthalid*, und mit *Naphthalin* + Acetanhydrid erhitzt ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphthylphenylphthalide*, wie auch mit *Anthracen* + Essigsäureanhydrid 15 Minuten bei  $70^\circ$  gehalten neben schmierigen Nebenprodd. und Benzoylbenzoesäure eine Mischung von *Anthrylphthaliden*, F.  $171-173^\circ$ , bezw.  $280-283^\circ$ , unl. in Eg., wl. in Bzl. und A., l. in Ä., Aceton, Chlf. und Essigester. —  $\alpha$ -*Naphthoylbenzoesäure*, dargestellt nach HELLER und SCHÜLK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3627; C. 1908. II. 1927), F.  $176^\circ$  aus Toluol nach Ausfällen aus NaOH mit verd. HCl. Daneben entstand  $\beta$ -*Naphthoylbenzoesäure*, F.  $165^\circ$ . Aus 50 g  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$  wurden 16,5 g  $\beta$ - und 58 g  $\alpha$ -Isomeres gewonnen. — Das *Acetylderiv. der  $\alpha$ -Naphthoylbenzoesäure* (aus der Säure mit Acetanhydrid, F.  $141^\circ$ , gibt mit W.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $\alpha$ -Naphthoylbenzoesäure, swl. in A., l. in Bzl., Ä., Chlf., sl. in Acetanhydrid) gibt mit Bzl. und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$   $\alpha$ -*Naphthylphenylphthalid*, F.  $227-228^\circ$  aus Bzl., fast unl. in A., wl. in Ä. und  $\text{CS}_2$ , l. in Aceton, Chlf., Bzl., Essigester. — Das entsprechende *Acetylderiv. der  $\beta$ -Naphthoylbenzoesäure* (F.  $140^\circ$ ) gibt  $\beta$ -*Naphthoylphenylphthalid*, F.  $153-154^\circ$  aus Bzl., fast unl. in A., l. in  $\text{CS}_2$ , Ä., Chlf., Bzl. —  $\alpha$ -*Naphthylphenylmethylbenzoesäure*-(1,2),  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus  $\alpha$ -Naphthylphenylphthalid in A. mit KOH und Zn-Staub. F.  $189^\circ$ . Wl. in A., l. in Bzl., Ä., Chlf. und Aceton. Beim Erhitzen des Ba-Salzes mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf  $210^\circ$  entstand  $\alpha$ -*Naphthylidiphenylmethan*, aus Eg. weiße Krystalle,

F. 152°. —  $\beta$ -Naphthylphenylmethylbenzoesäure-(1,2),  $C_{24}H_{18}O_2$ . Aus Bzl. F. 76–77°, im Vakuum getrocknet, spaltet das Prod. Bzl. ab, F. 150°, l. in A. und Bzl., ll. in Ä., Chlf., Aceton. Daraus  $\beta$ -Naphthylidiphenylmethan,  $C_{28}H_{18}$ , aus A. F. 73–74°, wl. in A., l. in PAe., ll. in Ä., Chlf., Bzl. u. Aceton. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2055–60. Sept. [21/6.] 1922. Univ. of Toronto [Canada].) BEHRLE.

Edward de Barry Barnett und James Wilfred Cook, *Untersuchungen in der Anthracenreihe*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 901; C. 1921. III. 1012.) Oxyanthrachinone, die nicht zwei OH-Gruppen in o- oder p-Stellung enthalten, wie 1-, 2-Oxy-, 1,3- u. 1,5-Dioxyanthrachinon, werden bei Einw. von Br in einem großen Überschub von Pyridin lediglich bromiert, wobei das entstandene Bromprod. als Additionsverb. mit Pyridin sich abscheidet, die durch verd. Säuren in die Komponenten gespalten wird. — Chinizarin gibt mit Br in Pyridin mit Chinizarinchinon als intermediärem Prod. eine Dipyridiniumverb. (I.), während Alizarin bei Verwendung von 1 Mol. Br das 3-Bromalizarin, von 2 Mol. Br das Bromalizarinpyridiniumbromid (II.), von 3 Mol. Br das Alizarindipyridiniumdibromid (III.) liefert. II. und III. spalten leicht HBr ab unter B. der Phenobetaine der wahrscheinlichen Formeln IV. (bezw. V.) u. VI. Ähnliche Nitrobetaine entstehen auch aus 3- oder 4-Nitroalizarin (VII. und VIII.). Analog 1,4- und 1,2-Dioxyanthrachinon gibt auch das 2,3-Deriv. (Hystazarin) mit Br in Pyridin eine Dipyridiniumverb. (die Pyridinreste in 1 und 4), die aber nicht rein zu erhalten war, da sie selbst beim Umkrystallisieren in HBr unter HBr-Verlust in ein Monophenobetain (vgl. VI.) übergeht. — Anlässlich von Verss., VII. und VIII. aus den betreffenden Nitrobromalizarinen durch Rk. mit Pyridin zu gewinnen, stellte sich heraus, daß letztere Alizarinderiv. aus 3-Nitro-, bezw. 3-Bromalizarin durch Bromieren, bezw. Nitrieren nicht zu erhalten waren, da bei der Rk. nur 3-Brom-, bezw. 3-Nitroalizarin entstand.

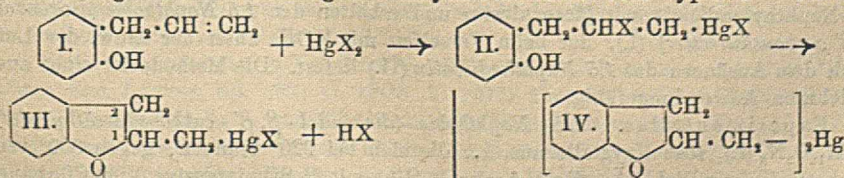


Experimentelles. Chinizarin-2,3-dipyridiniumdibromid,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br_2$  (I.). 5 g Chinizarin in 50 ccm sd. Pyridin, rasch abgekühlt, werden 2 Stdn. unter Kühlen mit 2 ccm (2 Mol.) Br gerührt. Braunes Pulver, wl. in A., sl. in k. W. F. 275 bis 277° (Zers.). Krystallisiert aus essigsaurer Lsg. mit 2 Mol. Eg. und hat dann F. 285°. Beim Kochen der tiefblauen Lsg. in Pyridin (1 Stde.) wird HBr abgespalten zum Monophenobetain,  $C_{24}H_{15}O_4N_2Br, H_2O$ . Tiefblaue Nadeln. — Einw.

von 1 Mol. Br auf Alizarin in Pyridin bildet 3-Bromalizarin. Wird dieses mit 1 Mol. Br oder Alizarin mit 2 Mol. Br in Pyridin behandelt (5 Stdn.), so entsteht Bromalizarinpyridiniumbromid,  $C_{19}H_{11}O_4NBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  (II). Aus sehr verd. HBr oder Eg. braune Nadeln, schm. nicht unter  $300^\circ$ . Verliert bei  $130^\circ$  das Krystallwasser, schwärzt sich unter Zers. Fast unl. in W., swl. in sd. W. oder A., tief purpurrot l. in verd. NaOH. Gibt in sd. A. + etwas  $NH_3$  oder Pyridin das Phenobetain,  $C_{19}H_{10}O_4NBr$  (IV., bezw. V.). Alizarinteig + etwas KBr mit einer Lsg. von Br in wss. KBr geschüttelt, liefert über das Chinondibromid auf Zusatz von Pyridin anscheinend ebenfalls II. Alizarin mit 3 Mol Br, wie auch 3-Bromalizarin mit 2 Mol. Br in Pyridin einige Stdn. stehen gelassen, ergeben über das in W. unl. Perbromid Alizarindipyridiniumdibromid,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br_2$  (III). Gelblichbraunes Pulver, rot l. in W., Lsg. wird mit Alkali tief purpurrot; Einw. von wss. Br führt zum Monoperbromid,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br_4$  (Br<sub>2</sub> am Bromatom des Pyridin-N in 4). Unl. in den gewöhnlichen Lösungsm., sehr unbeständig. Krystallisation von III. aus A. + Ä. spaltet HBr ab zum Monophenobetain,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br, H_2O$  (VI). Schwarze rote Nadeln, sehr hygroskopisch. F. bei ca.  $306^\circ$  (Zers.). HBr bildet III. zurück. — Monocetylderiv.,  $C_{26}H_{18}O_5N_2Br_2$ . Aus III. in Eg. Gelbe Nadeln, F. ca.  $308^\circ$  (Zers.). Die wahrscheinlich am O in 2 sitzende Acetylgruppe wird mit HBr oder k. Pyridin leicht abgespalten. — Hystazarindipyridiniumdibromid,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br_2$ . Braune Krystalle aus HBr, die aber schon teilweise übergegangen waren in das Monophenobetain,  $C_{24}H_{16}O_4N_2Br$ , tief purpurrot. — Alizarin-4-pyridinium-3-nitrobetain,  $C_{19}H_{10}O_4N_2 \cdot 2H_2O$  (VII.). Aus 3-Nitroalizarin mit 2 Mol. Br in Pyridin. Tiefrote Nadeln, schm. nicht. Unl. in W., gelb l. in verd. sd. HCl oder HBr, welche Lsg. beim Abkühlen rot wird. Wl. in sd. Pyridin. — Alizarin-3-pyridinium-4-nitrobetain,  $C_{19}H_{10}O_4N_2 \cdot H_2O$  (VIII.). Aus 4-Nitroalizarin. Rote Nadeln; Zers. ohne zu schm. — Aus Purpurin und Anthragallol wurden keine Pyridiniumverbb. erhalten. — 2-Oxyanthrachinon gab mit Br in Pyridin über eine Pyridinadditionsverb., die durch sd. verd. HCl aufgespalten wurde, das 1,3-Dibrom-2-oxyanthrachinon, F.  $214-215^\circ$  [BAEYER (LIEBIGS Ann. 202. 136) gibt F.  $207-208^\circ$ ], ebenso lieferte Xanthopurpurin (dargestellt nach D.R.P. 212697) Dibromxanthopurpurin, F.  $225-226^\circ$  [PLATH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1205) u. HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 315) geben F.  $227-230^\circ$ ]. — 3-Bromalizarin gibt mit  $HNO_3$  (D. 1,42) in Eg. nur 3-Nitroalizarin, und 3-Nitroalizarin mit Br in Eg. 3-Bromalizarin. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1376-91. Juli [18/5.] 1922. London-Aldgate, SIR JOHN CASS Techn. Inst.)

BEHRLE.

Roger Adams, F. L. Roman und W. N. Sperry, Die Struktur der Verbindungen aus Olefinen und Mercurisalzen: Mercurierte Dihydrobenzofurane. Auf Grund einiger Beispiele der Literatur, wonach Additionsverb. zwischen Olefinen und Mercurisalzen gegen Säuren stabil sind, verwerfen Vff. Molekularformeln vom Typus  $CH_2 : CH_2, Hg(OH)X$ . — Sowohl Mercuriacetat, als auch Mercurichlorid und -sulfat kondensieren sich mit *o*-Allylphenol (I.) zu mercurierten Dihydrobenzofuranen (III.), die gegen Säuren bemerkenswert beständig sind. Aus dem Acetat, bezw. Chlorid von III. bildet sich mit KJ das Jodid, das mit J in leicht zu 1-Methyl-1,2-dihydrobenzofuran reduzierbares 1-Jodmethyl-1,2-dihydrobenzofuran übergeht. Die Verb. III. geben mit Na Amalgam Dialkylmercuriverbb. vom Typ IV. — *o*-Allyl-

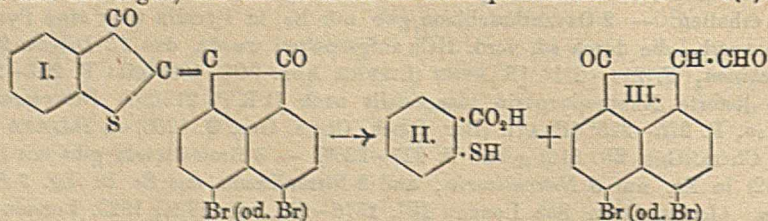


phenolmethyläther bildet, wie zu erwarten, mit Mercurisalzen kein Dihydrobenzofuran, sondern das n. Additionsprod.

Experimentelles. *1-Acetoxymercurimethyl-1,2-dihydrobenzofuran*,  $C_{11}H_{12}O_3Hg$  (vgl. III). Aus Mercuriacetat und o-Allylphenol in W. bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren ( $\frac{1}{2}$  Stde.). Aus W. oder A. Platten, F. 80–81°. — *1-Chlormercurimethyl-1,2-dihydrobenzofuran*,  $C_9H_9OClHg$ . Aus A. F. 137°. — *1-Brommercurimethyl-1,2-dihydrobenzofuran*,  $C_9H_9OBrHg$ . Aus A. weiße Krystalle, F. 122°. — *1-Jodmercurimethyl-1,2-dihydrobenzofuran*,  $C_9H_9OJHg$ . Aus A., F. 114–115,5°. — *1,1-Sulfatmercuridimethylenbis-(1,2-dihydrobenzofuran)*,  $C_{18}H_{18}O_6SHg_2$ . F. 123° (Zers.). — *1,1-Mercuridimethylenbis-(1,2-dihydrobenzofuran)*,  $C_{18}H_{18}O_6Hg$  (IV.). Aus dem Chloriderv. entsprechend III. mit Na-Amalgam. Aus A. weiße Krystalle, F. 93°. — *1-Acetoxymercuri-3-o-anisyl-2-propanol*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OCO \cdot CH_3$ . Aus o-Allylanisol und Mercuriacetat. Nicht erstarrendes Öl, wie auch das entsprechende Chlorid und Acetat. — *1-Jodmethyl-1,2-dihydrobenzofuran*,  $C_9H_9OJ$ . Aus dem Jodderiv. entsprechend III. mit J in KJ-Lsg. Kp.<sub>19–15</sub> 150–151°, aus A. weiße Krystalle. F. 36,5–37,5°.  $D_{25}^{25}$  1,792,  $n_D^{25}$  = 1,614, — Daraus mit Zn in HCl *1-Methyl-1,2-dihydrobenzofuran*, Kp.<sub>744</sub> 199–202°;  $D_{25}^{25}$  1,507;  $n_D^{25}$  = 1,536. — Einige Hg-Bestst. wurden mit kleiner Verbesserung nach BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2079; C. 1921. IV. 1122) durchgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1781–92. August [25/5.] 1922. Urbana, Univ. of Illinois.)

BEHLE.

\* Fritz Mayer und Heinrich Schönfelder, *Studien in der Acenaphthenreihe*. II. (I. vgl. MAYER und KAUFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 289; C. 1920. I. 465.) *Acenaphthenchinon* in sd. Nitrobenzol mit Br behandelt ergibt überraschenderweise *Naphthalsäureanhydrid*,  $C_{12}H_8O_3$ , F. 270° aus Eg. — Aufspaltung des *Ciba-rot R*,  $C_{28}H_{20}O_2BrS$  (I), rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 300°, mit alkoh. KOH zu II. und III. ergab, daß das Br-Atom im Acenaphthenkern sitzt. — *5(6)-Brom-*



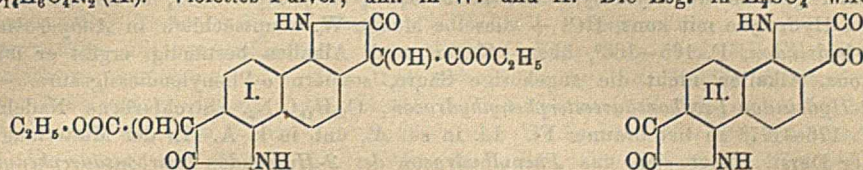
*acenaphthenon-1-aldehyd-2*,  $C_{12}H_7O_2Br$  (III). Aus dem orangeroten K-Salz mit HCl. Swl. in A., Bzl., Eg., aus Nitrobenzol grünlichbraune Nadeln, F. 255°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit  $FeCl_3$  grünlichblau. — *Anil*,  $C_6H_5ONBr$ , orangerote Nadeln, F. 175°. — *Phenylhydraron*,  $C_{16}H_{13}ON_2Br$ , gelbe Nadeln aus  $C_6H_5Cl$ , F. 193° (Zers.). — *Oxydation des Aldehyds mit  $Na_2Cr_2O_7$* , in Eg. ergab *4-Bromnaphthalsäureanhydrid*,  $C_{12}H_7O_3Br$ , F. 215°. — *Thiosalicylsäure* (II) wurde als Dithiosalicylsäureäthylester, F. 117–118°, nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2972–74. 14/10. [11/8.] 1922. Frankfurt a. M.)

BEHLE.

Jh. Martinet und F. Vacher, *Über ein Naphthalindiisatin*. Von Diisatinen sind bislang nur Körper vom Typus des 1,5-Anthrachinondiisatins (D. R. PP. 236 407. 282 490; C. 1911. II. 324. 1915. I. 583) bekannt geworden. Vff. kondensieren 1,5-Naphthylendiamin mit Mesoxalester und erhalten den 1,5-Naphthobis-(dioxindol- $\beta, \beta'$ -carbonsäureester) (I), der beim Verseifen mit KOH unter der Einw. der Luft nach dem Ansäuern das 1,5-Naphthodiisatin (II) liefert. Die Methode ist einer ausgedehnten Anwendung fähig.

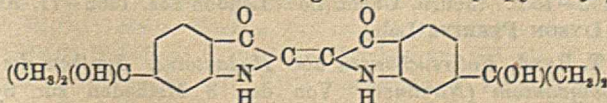
Experimentelles. 1,5-Naphthobis-(dioxindol- $\beta, \beta'$ -carbonsäureäthylester),  $C_{20}H_{18}O_8N_2$  (I), rosa Krystalle aus A., die sich bei 220° bräunen, gegen 300° verkohlen. Unl. in Bzl., Ä., Eg., Aceton. Gibt mit  $H_2SO_4$  intensive Violettfärbung.

Durch Kochen der Komponenten in Eg. und Verd. mit W. Ausbeute fast quantitativ. — Das *Diacetylderiv.* bildet wie auch das *Tetraacetylderiv.* weiße Krystalle, F. über 300°. — *1,5-Naphthobisdioxindol*,  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ , durch alkal. Verseifung von I. unter Luftausschluß. F. über 300°, unl. in W., wl. in A. — *1,5-Naphthodisatin*,  $C_{14}H_8O_4N_2$  (II). Violettes Pulver, unl. in W. und A. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  wird



durch einen Tropfen thiophenhaltiges Bzl. oder durch Carbazol (1%) intensiv blau gefärbt. Entsteht durch alkal. Verseifung aus I. unter Einw. der Luft. — *Mono-phenylhydrazon*, carminrotes Pulver, F. über 360°. — *Diphenylhydrazon*, rotes Pulver, F. über 360°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 435—40. Mai [9/1.] 1922. Besançon, Schule f. angew. Chem.) SIELISCH.

**Max Phillips**, *Die Darstellung von 6,6'-Di- $\alpha$ -oxyisopropylindigo aus Paracymol*. *p-Cymol*, gewonnen aus der Fraktion 176—178° der mit W.-Dampf übertriebenen Öle des *Sulfitterpentins*, wurde nach ANDREWS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 10. 453; C. 1918. II. 951) nitriert zu *1-Methyl-4-isopropyl-2-nitrobenzol*. Dies wurde mit  $KMnO_4$  nach SÖDERBAUM und WIDMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2127) übergeführt in *3-Nitro-1- $\alpha$ -oxyisopropylbenzol-4-carbonsäure*,  $C_{10}H_{11}O_5N$ . Aus 40%ig. A. F. 168° (korr.). — Daraus mit  $Ba(OH)_2$  und  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  *3-Amino-1- $\alpha$ -oxyisopropylbenzol-4-carbonsäure*,  $C_{10}H_{13}O_5N$ . Aus Bzl. farblos, F. 158° (korr.). — Einw. von Monochloressigsäure führt zu *3-Carboxymethylamino-1- $\alpha$ -oxyisopropylbenzol-4-carbonsäure*,  $C_{12}H_{15}O_5N$ . Aus W. gelbe Nadeln, F. 232,6° (korr.), l. in A., Ä.,  $CH_2OH$  und Aceton mit blauer Fluorescenz. Wl. in k., ll. in h. W., unl. in Chlf. und Bzl.  $n_\alpha = 1,430$ ;  $n_\beta = 1,625$ ;  $n_\gamma = 1,670$ . — Hieraus in der Kalischmelze von 180—200° bis 220—230° in 15 Minuten unter Rühren und Durchleiten von Luft durch die k. wss. Lsg. *6,6'-Di- $\alpha$ -isopropylindigo*,  $C_{22}H_{23}O_4N_2$ .

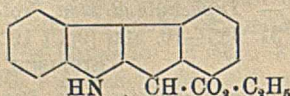


Ausbeute 31%. Färbt aus dem Hydrosulfitbad Baumwolle grünlichblau u. schneidet ziemlich günstig ab im Vergleich mit Indigo in bezug auf Beständigkeit gegen Licht, Säuren, Waschen u. Reiben. Tiefblau l. in A., Ä., Chlf. (worin ll.),  $CH_2OH$  und Eg.; violett l. in Bzl.,  $CCl_4$ ,  $CS_2$  und Nitrobenzol; rötlichviolett l. in Aceton; bläulichgrün l. in Anilin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1775—80. Aug. [22/5.] 1922. Washington [D. C.], U. S. Department of Agriculture, Color Lab.) BEHRLE.

**William Henry Perkin jun.** und **Alan Francis Titley**, *Die Bildungsbedingungen von an die o-, m- und p-Stellung des Benzolkerns angefügten Ringen*. Teil I. *Die Einwirkung von Natrium auf o-Phenylendiessigester*. Die Mitteilung soll eine Einführung zu Vers. bilden, die die Größe von an die o-Stellung des Benzols angefügten Ringen und die Möglichkeit der Synthese von Ringen in der m- und p-Stellung zum Gegenstand haben.

**Experimentelles.** *o-Xylylendibromid* wurde nach MOORE u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 93. 182; C. 1908. I. 1274) übergeführt in *o-Phenylendiessigester*,  $Kp_{10}$  173—174°. 24 g dieses Esters in 50 g Toluol wurden langsam zu 5 g granulierten Na in 75 g Toluol (100°) zutropfen gelassen. Es resultierte *2-Hydrindon-1-carbonsäureäthylester*,

$C_{13}H_{12}O_2$ . Aus Ä. farblose Prismen, F. 65°. Angenehmer Geruch. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  tiefrote Farbe und mit Cu-Acetat ein *Kupfersalz*. Bläulichviolett, F. 233°. Purpurrot l. in h. Chlf., gibt beim Verd. mit A. eine Orangefarbe und scheidet sich in schwach gelben Nadeln vom F. 234° ab. Zus. unsicher. Der Ester geht bei der Hydrolyse mit konz.  $H_2SO_4$  in  $\beta$ -Hydrindon, F. 59–60° und bei Hydrolyse mit konz.  $HCl$  + dieselbe Menge W. hauptsächlich in *Anhydrobis-2-hydrindon*, F. 165–166°, über. Gegen verd. Alkalien beständig, ergibt er mit konz. Alkalien nicht die zugehörige Säure, sondern o-Phenylendiessigsäure. — *2-Hydrindon-1-carbonsäureesterphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{18}O_2N_2$ . Strohfarbene Nadeln, F. 176–177° zu tief brauner Fl. Ll. in sd. A., unl. in k. A. In der Mutterlauge der Darst. findet sich das *Phenylhydrazon des 2-Hydrindon-1-carbonsäurephenylhydrazids*,  $C_{12}H_{20}ON_4$ . Orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 188° (Zers.). — Das Phenylhydrazon des Esters bildet beim Erhitzen in Eg. auf 105° (1 Stde.) neben



sehr viel braunem Teer den 2,3-Indeno (2,1)-indol-carbonsäureäthylester,  $C_{18}H_{15}O_2N$ , von nebensetzender Konst. Aus Bzl. auf Zusatz von PAe. gelbliche mkr. Nadeln, F. 185–186°. Grün l. in konz.  $H_2SO_4$ , welche Farbe beim Stehen oder

Erhitzen in blau übergeht. Die Lsg. in  $CH_3OH$  scheidet beim Stehen farblose Blättchen einer Verb.  $C_{18}H_{15}O_2N$ , F. 244°, ab, die auch dem oben erwähnten Teer mit Bzl. extrahiert werden kann und ein Isomeres oder Polymeres obigen Esters darstellt. — *p-Nitrophenylhydrazon des 2-Hydrindon-1-carbonsäureäthylesters*,  $C_{18}H_{17}O_4N_3$ . Orangefarben, F. 154°. Geht die Indolkondensation schwieriger unter starker Harzbildung ein. — *1-Methyl-2-hydrindon-1-carbonsäureäthylester*,  $C_{18}H_{14}O_2$ . Aus dem Na-Deriv. des 2-Hydrindoncarbonsäureesters mit  $CH_3J$ . Kp.<sub>25</sub> 178–179° unter leichter Zers., angenehmer Geruch, unl. in Alkali, gibt mit  $FeCl_3$  keine Farbenrk. — *Semicarbazon*,  $C_{14}H_{17}O_3N_3$ . Nadeln, F. 200° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, orangefarbene Prismen, F. 175–176°. — Gegen Säuren ist der in 1 methylierte Ester sehr beständig, Hydrolyse mit methylalkoh.  $K_2CO_3$  liefert o-Phenyllessigsäure- $\beta$ -propionsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)CO_2H$ . Nadeln aus verd. A., F. 152–153°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1562–71. August. [20/7.] 1922. Oxford, DYSON PEERINS Lab.)

BEHLE.

**William T. Read**, *Untersuchungen über Hydantoine. Synthese des Schlafmittels 4,4-Phenyläthylhydantoin (Nirvanol)*. Von den 3 Methoden zur Synthese von Hydantoinen der allgemeinen Formel  $NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CRR'$  1. der Einw. von

unterchlorigsauren Alkalien auf disubstituierte Cyanacetamide und Malonamide, 2. Einw. von Alkalicyanaten auf disubstituierte Aminoacetonitrile und 3. Einw. von Phosgen auf disubstituierte Aminoacetamide waren Verss. zur Darst. von Nirvanol nach 1. erfolglos, während es nach 2. aus Phenyläthylketon über Phenyläthylaminoacetonitril in 62% Ausbeute erhalten werden konnte:



In Anbetracht der Billigkeit des Ammoniumthiocyanats wurde versucht, es zwecks einer technisch verwertbaren Synthese des Nirvanols mit Phenyläthylacetylaminosäure in Rk. zu bringen, was aber mißglückte. Ebenso wenig reagierte das entsprechende Acetonitril.

Experimentelles. Einw. von  $NH_3$  auf Phenyläthylmalonsäurediäthylester ergab das  $NH_4$ -Salz der Säure, nicht das auf Nirvanol weiter zu verarbeitende Phenyläthylmalonamid. — *Propionylchlorid*,  $C_2H_5 \cdot COCl$ . Aus Propionsäure mit  $S_2Cl_2$  und Durchleiten von Chlor unter Rühren (15 Stdn.) Rk. geht nicht zu Ende, das Prod. genügt zur Darst. von Phenyläthylketon nach PAMPEL u. SCHMIDT (Ber.

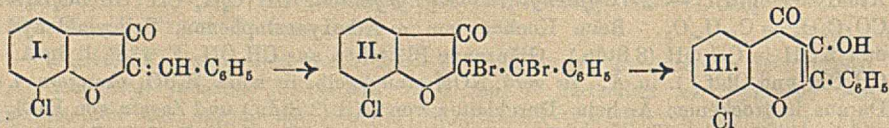
Dtsch. Chem. Ges. 19. 2896), bei der die Ausbeute bis zu 84% gesteigert werden konnte. — *Ammoniumcyanid*,  $\text{NH}_4\text{CN}$ . Aus  $\text{HCN}$  in A. mit  $\text{NH}_3$ -Gas. — *Phenyläthylaminoacetonitrilhydrochlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ . Aus 20 g trockenem  $\text{NH}_4\text{CN}$ , 30 g Phenyläthylketon und 25 ccm A. Nach dreitägigem Stehen wurde in  $\text{HCl}$  gegossen und 22 g Keton zurückerhalten, das wieder verwendet werden konnte. Der Rest gab 37 g Hydrochlorid, F.  $119^\circ$ . Ausbeute 55%, bei Wiederverwendung des ausgeschiedenen Ketons 91%. Eine Lsg. von  $\text{NH}_4\text{CN}$  gibt schlechtere Ausbeuten. Aus dem Hydrochlorid in Eg. mit  $\text{KCN}$  *Nitril der Phenyläthylhydantoinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{NHCONH}_2)\text{CN} = \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Swl. in k. W., l. in h. W., ll. in A. und Eg. F.  $201^\circ$ . Aus W. Nadeln. 75–80% Ausbeute. — Verseifung mit 20%ig.  $\text{HCl}$  liefert 4,4-*Phenyläthylhydantoin (Nirvanol)*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ausbeute 85%, F.  $199^\circ$ . Wl. in h. W., unl. in k. W., ll. in A. und verd.  $\text{NaOH}$ . Die beste Darst. ist: Zu 25 g Phenyläthylketon und  $\text{HCN}$  (aus 50 g  $\text{NaCN}$ ) wurden 150 ccm A. gegeben und mit trockenem  $\text{NH}_3$  gesätt. Nach Gießen in verd.  $\text{HCl}$  wurden ca. 10 g unverändertes Keton durch Extraktion mit Ä. entfernt. Das durch Versetzen mit  $\text{NH}_3$  ausgeschiedene Öl wurde mit Ä. ausgezogen, nach Verjagen des Ä. in Eg. gel., 12 g  $\text{KCNO}$  zugefügt, 1 Stde. erwärmt, nach Gießen in W. das Nitril abfiltriert und mit 150 ccm 20%ig.  $\text{HCl}$  gekocht. Ausbeute 14,1 g Nirvanol = 62%, wenn das ausgeschiedene Keton wieder verwendet wird. — *Phenyläthylacetylaminocetonitril*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{NHCOCH}_3)\text{CN}$ . Aus dem entsprechenden Aminonitril mit Essigsäureanhydrid. Aus A. oder W. F.  $147^\circ$ . — *Phenyläthylacetylaminocessigsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Aus W. oder A. F.  $225^\circ$  (Zers.). Reagiert nicht mit K- oder  $\text{NH}_4$ -Thiocyanat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1746–55. August. [14/3.] 1922. New Haven [Connecticut], Yale Univ.) BEHRLE.

David Doig Pratt und Robert Robinson, *Eine Synthese von Pyriliumsalzen des Anthocyanidinotypus*. Vf. haben gefunden, daß Deriv. von 3-Oxybenzopyriliumsalzen, als welche die Anthocyaninpflanzenpigmente erkannt sind, sehr leicht in ausgezeichneter Ausbeute durch Kondensation von o-Oxyaldehyden mit  $\omega$ -Alkyl- oder Aryloxyacetophenonen erhalten werden können.

Experimentelles.  *$\omega$ -Äthoxyacetophenon*,  $\text{Kp}_{15}$   $130^\circ$ . Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$  und Äthoxyacetonitril. — *2-Oxyphenyl- $\beta$ -äthoxystyrylketon*,  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Beim Kochen von  $\omega$ -Äthoxyacetophenon, Salicylaldehyd und  $\text{KOH}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (8 Stdn.). Glänzende Blättchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $138^\circ$ , ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{Chlf.}$ , l. in Ä. In verd.  $\text{KOH}$  orange gelb, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot l. Daraus in trockenem Ä. beim Durchleiten von  $\text{HCl}$  (3 Stdn.) und Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  in konz.  $\text{HCl}$  das *3-Äthoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$ . Aus Eg. hellgoldene Plättchen, F.  $121^\circ$ . Das Oxoniumsalz ist ll. in h. Eg., gelb l. in A. und  $\text{Chlf.}$ , ebenso in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit efeu grüner Fluorescenz. — *2-Oxyphenyl- $\beta$ -phenoxystyrylketon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Aus o-Phenoxyacetophenon, Salicylaldehyd und methylalkoh.  $\text{KOH}$  (3 Stdn.) Silberige Prismen, F.  $160^\circ$ . Ll. in A.,  $\text{Chlf.}$ , Essigester und Ä., wl. in PÄ. In wss.  $\text{KOH}$  orange gelb l., mehr  $\text{KOH}$  fällt ein öliges rotes K-Salz. — *3-Phenoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$ . Goldgelbe Prismen, F.  $149^\circ$ . Wl. in k. Eg., ll. in h. Eg., A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . In W. farblos zur Pyranolpseudobase l., in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  olivgrüne Fluorescenz. — *7-Oxy-3-äthoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ . Aus  $\omega$ -Äthoxyacetophenon und  $\beta$ -Resorcyaldehyd (dargestellt mit Verbesserungen nach DIMBOTH und LOEPPRITZ [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 995; C. 1902. I. 871]) in Eg. im  $\text{HCl}$ -Strom (3 Stdn.) Aus h. verd.  $\text{HCl}$  orangerote Nadeln, Zers. bei  $210^\circ$ . Ll. in A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb mit apfelgrüner Fluorescenz. Mit W. tritt Hydrolyse zu einer tiefroten Substanz ein, wahrscheinlich einer chinoiden Anhydrobase. In  $\text{Chlf.}$  rot l., wl. in Bzl. Bildet in  $\text{CH}_3\text{OH}$  wahrscheinlich einen Äther der Pyranolbase. — *Platinichlorid*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Hellrote Nadeln, wl. in h. verd.  $\text{HCl}$ , Zers. bei  $225^\circ$  nach

Dunkeln bei 220°. — *Ferrichlorid*,  $C_{17}H_{15}O_3Cl_4Fe$ . Aus Eg. orangefarbene Prismen. F. 170° nach Dunkeln bei 164°. Ll. in A., l. in Chlf. — *Mercurichlorid*, F. 188°, orangefarb. — *Jodid*, Dunkeln bei 160°, gibt mit W. sehr gut die tiefrote Anhydrosäure und mit Jod ein Perjodid. — *Perchlorat*, F. 248° (Zers.). — *Pikrat*, aus  $CH_3OH$  rote Prismen, Dunkeln bei 205°, Zers. bei 215°. — *7-Oxy-3-phenoxy-2-phenylbenzopyryliumferrichlorid*,  $C_{21}H_{15}O_3Cl_4Fe$ . Durch Einleiten eines HCl-Stroms in eine Lsg. von  $\omega$ -Phenoxyacetophenon und  $\beta$ -Resorcyaldehyd in Eg. bei 40° (Badtemp.) (4 Stdn.). Aus Eg. hellrote Täfelchen mit käfergrünem Glanz, F. 178°. Ll. in  $CH_3OH$ , in  $H_2SO_4$  apfelgrüne Fluorescenz. W. fällt das karmoisinrote Anhydropyranol, F. 155° nach leichter Zers. ab 150°. In Bzl. rot, in verd. HCl orange-gelb l., woraus sich das Ferrichlorid wieder erhalten läßt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1577—85. August [6/7.] 1922. Univ. of St. Andrews) BEHRLE.

Thomas Hosker Minton und Henry Stephen, *Untersuchungen in der Cumaranonreihe*. Teil II. *Die Darstellung von 4- und 6-Chlorcumaranon-2-onen, deren Umwandlung in 2- und 4-Chlorflavonole, und einige Derivate der o- und p-Chlorphenoxyessigsäuren*. (I. vgl. HIGGINBOTHAM und STEPHEN, Journ. Chem. Soc. London 117. 1534; C. 1921. I. 622.) *o-* und *p-Chlorphenoxyessigsäure*. Na-Chloracetat wird mit dem Chlorphenol in wss. NaOH 6—8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Reinigung erfolgt durch Dampfdest., wobei die Säuren zurückbleiben. *o-Säure*. Weiße Nadeln aus W., A. oder Bzl., F. 145—146°. *p-Säure*. Rhombische Prismen, F. 155—156°. —  $SOCl_2$  bildet die *o-* u. *p-Chlorphenoxyacetylchloride* von stechendem Geruch, l. in  $CS_2$ , Ä. oder Bzl. *o-Chlorid*, F. 18,4°, Kp.<sub>12</sub> 136°; *p-Chlorid*, F. 18,8°, Kp.<sub>17</sub> 142°. — *o-* u. *p-Chlorphenoxyessigsäuremethylester* haben die Kpp. 186—188°, bzw. 177—180°, die *Äthylester*, Nadeln aus A., F. 32°, bzw. 49°. — *o-* u. *p-Chlorphenoxyacetamide*,  $C_8H_9O_2NCl$ , ll. in h. W., A. oder Bzl., weiße Nadeln von den FF. 149,5°, bzw. 133°. — *Anilide*,  $C_{14}H_{12}O_2NCl$ , F. 121°, bzw. 125°. — *6-Chlorcumaranon-2-on*,  $C_8H_5O_2Cl$ . Aus *o-Chlorphenoxyacetylchlorid* in  $CS_2$  +  $AlCl_3$  nach mehrstd. Stehen. Blättchen aus A., F. 110,5°. Rot l. in k. konz.  $H_2SO_4$  u. NaOH-Lsg., reduziert FEHLINGSche Lsg. Wird an der Luft gelb. — *Oxim*,  $C_8H_5O_2NCl$ , Nadeln, F. 170,5°. — *Semicarbazon*,  $C_8H_5O_2N_3Cl$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 228°. —



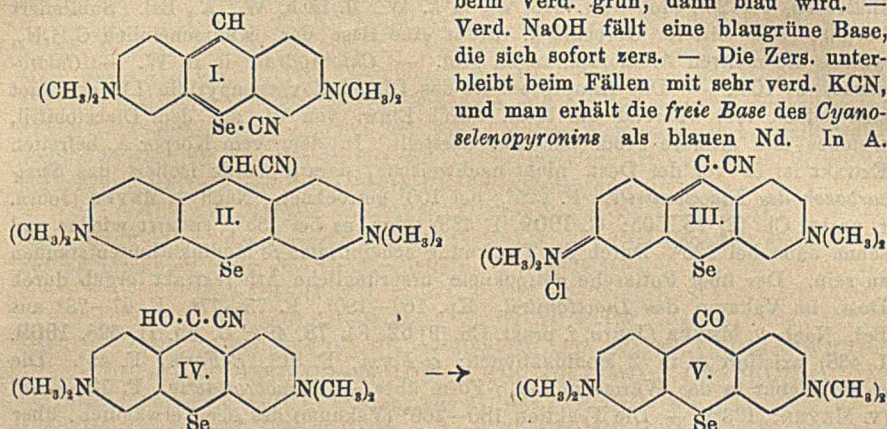
*6-Chlor-1-benzylidencumaranon-2-on*,  $C_{12}H_9O_2Cl$  (I). Aus 6-Chloreumaranon mit Benzaldehyd in A. + konz. HCl (60°). Aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 143°. — *6-Chlor-1-benzylidencumaranon-2-on-dibromid*,  $C_{12}H_9O_2ClBr_2$  (II). Mit Br in Chlf. Weißes Pulver aus h. Eg., F. 147°. — *4-Chlorflavonol*,  $C_{15}H_9O_3Cl$  (III). Aus II. mit 0,1-n. KOH. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 187°. Ll. in organischen Lösungsmitteln. In k. konz.  $H_2SO_4$  und NaOH tiefgelb l. — *Acetylderiv.*, Nadeln aus A., F. 155°. — *4-Chlorcumaranon-2-on*,  $C_8H_5O_2Cl$ . Aus *p-Chlorphenoxyacetylchlorid*. Gelbe Blättchen, F. 113,5°. — *Oxim*, F. 168°. — *Semicarbazon*, F. 221°. — *p-Nitrophenylhydraton*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl$ . Rotes Pulver aus verd. Eg., F. 189° (Zers.). — *4-Chlor-1-benzylidencumaranon-2-on*,  $C_{12}H_9O_2Cl$ , Nadeln aus A., F. 165°. — *Dibromid*,  $C_{12}H_9O_2ClBr_2$ , aus Eg. Prismen, F. 154°. — *2-Chlorflavonol*,  $C_{15}H_9O_3Cl$ . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 162°. — *Acetylderiv.*, F. 140°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1598—1603. August [15/5.] 1922. Manchester, Univ.) BEHRLE.

M. Battagay und G. Hugel, *Über das 3,6-Tetramethyldiaminocyanoselenopyronin*. Es wird der Konstitutionsbeweis für das von den Vf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 557: C. 1920. II. 667) beschriebene 3,6-Tetramethyldiaminoselenopyronin er-



bracht. Von demselben müßte sich in Analogie zum Pylonin und Thiopyronin ein Selenoxanthon herleiten, das jedoch mit  $\text{KMnO}_4$  nicht, wohl aber auf dem Umwege über das *Cyanoselenopyronin* erhalten wurde. Wird das Selenopyronin mit KCN behandelt, so erhält man das *Cyanid* (I.), und aus diesem durch Umlagerung das *Mesocyanoselenoxanthon* (II.). Hieraus entsteht durch Oxydation der intensiv blaue Farbstoff, das *Cyanoselenopyronin* (III.). Die Arbeitsvorschrift ist die von EHRlich und BENDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1913; C. 1913. II. 1149) für das Pylonin angegebene. Die Salze des Cyanoselenopyronins existieren in 2 Modifikationen, amorph und krystallinisch. In rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man ein rotes Salz, das

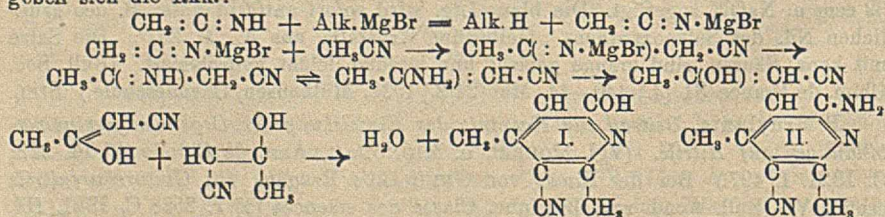
beim Verd. grün, dann blau wird. — Verd. NaOH fällt eine blaugrüne Base, die sich sofort zers. — Die Zers. unterbleibt beim Fällen mit sehr verd. KCN, und man erhält die *freie Base* des *Cyanoselenopyronins* als blauen Nd. In A.



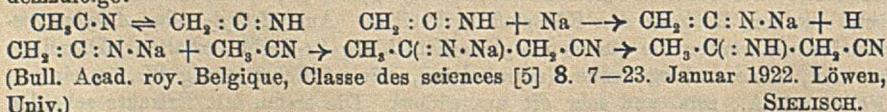
blau, in Bzl., Toluol und Anisol rot l. mit starker Fluorescenz. — In derselben Weise wurde auch die *freie Base* des *Cyanopyronins* dargestellt. — Die *Base* des *Cyanoselenopyronins* existiert in 2 Formen: 1. Gefärbt, entsprechend einer Ammoniumbase, bei der Fällung mit KCN erhalten. 2. Farblos in allen Lösungsm. Sie entsteht in alkoh. Lsg. durch überschüssiges Alkali. Sie entspricht der Enolformel IV. Beim Vers., sie zu isolieren, erhält man sofort das *Selenoxanthon* (V.). Zu dessen Darst. werden 1,6 g Cyanoselenopyronin in 160 ccm W. bei  $80^\circ$  gel. u. 32 ccm n. NaOH zugefügt. Die blaue Lsg. wird sofort entfärbt unter B. des grünen Nd. des Selenoxanthens. Gelbgrüne Krystalle aus A. F.  $261^\circ$ . Die Salze mit konz. Säuren sind orange gefärbt und werden leicht hydrolysiert. (Bull. Soc. Chim. de France 31. [4.] 440—44. Mai [24/3.] 1922. Mülhausen, Chemieschule.) SIEL.

P. Bruylants, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile*. (Vgl. MOUREU u. MIGNONAC, Ann. de Chimie [9] 14. 322; C. 1921. I. 497.) Bei der Einw. von GRIGNARDS Reagens auf *Glutarsäurenitril* erhielt Vf. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 252; C. 1921. III. 1349) einen komplizierten Reaktionsverlauf. Zur Deutung desselben wird die Einw. auf *Acetonitril* studiert. Hierbei verhält sich dasselbe wie eine Pseudosäure und setzt aus dem Reagens den KW-stoff in Freiheit. Aus *Methyl-* oder *Äthylmagnesiumbromid* werden die gleichen organischen *N-Mg-Br-Verbb.* erhalten. Dieselben wurden, ohne vorhergehende Neutralisation, mit möglichst wenig W., in einigen Fällen mit A., zers. und sehr oft ausgeäthert. Die ersten äth. Extrakte scheiden in geringer Ausbeute einen gut krystallinischen Körper A ab. Das übrige Extrakt wird bei 15 mm fraktioniert, wobei zunächst  $\text{NH}_3$  und W., dann bei  $130-150^\circ$  ein sirupöser Körper B und bei  $150-170^\circ$  ein Öl übergeht, aus dem sich ein krystallinischer Körper C abscheidet, während das rückständige Öl, mit Wasserdampf behandelt, einen festen Körper D liefert. — *Körper A*, lange Nadeln aus A. F. 175

bis 200°, unscharf. Unl. in k. W., l. in w. W. unter NH<sub>3</sub>-Entw. u. B. eines neuen in W. l. *Körpers A'* vom F. 135°. Verb. A aus A. F. 198–200°. Mol.-Gew. 135. Die Verbrennungswerte stimmen angenähert für C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. — *Körper B* gibt ein *Semicarbazon*, F. 164° (korr.), identisch mit dem *Semicarbazon des Cyanacetons*, das auch aus *Diacetonitril* (vgl. HOLTZWART, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 230) erhalten wird. — *Körper C*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O, Krystalle aus Eg. F. 299° (Zers.), l. in h. W., wl. in Bzl., identisch mit *2,4-Dimethyl-6-oxo-3-cyanpyridin* (I.) (vgl. MOIR, Journ. Chem. Soc. London 81. 100; C. 1902. I. 426). Dieses, zum Vergleich dargestellt, u. *Körper C* zeigen unerklärlicherweise ein Mol.-Gew. gegen 190 (berechnet 148). — *Körper D*, Blättchen, F. 123°. Mol.-Gew. 118, wl. in k. W., ll. in h. W., Ä., Bzl. Sublimiert bei 50°. Sehr bitterer Geschmack. Stellt eine Base dar, wahrscheinlich C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, welche die meisten Alkaloidfällungen gibt. — *Chlorhydrat*, ll. in W. — *Chloraurat*, F. 103°. — Das Hauptprod. ist das *Dimethyloxycyanpyridin* (I.); es bildet sich jedoch erst während der Dest. durch Einw. von W. aus dem *Diacetonitril*, welches das primäre Prod. der Rk. darstellt. In dem vom *Körper A* befreiten Extrakt ist es vor der Dest. nicht nachweisbar, daraus wurde isoliert das *Semicarbazon des Diacetonitrils*. F. 225°, bei 100° getrocknet. Nach v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 505; C. 1909. I. 438) schm. es bei 165°, erstarrt wieder und schm. dann bei 220°. Durch die Trocknung scheint letztere Modifikation entstanden zu sein. Der über Pottasche getrocknete ursprüngliche Ätherextrakt ergab durch Dest. im Vakuum das *Diacetonitril*. Kp. 160–180°, F. 75–77°, F. 67–78° aus Bzl. Nach v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 84. 78. 497; C. 95. II. 526. 1909. I. 438) existiert es in 2 Modifikationen: *α-Form*, F. 81°, *β-Form*, F. 49°. Die *α-Form* geht in der Wärme in die *β-Form* über. — *Monobromderiv.*, F. 123–125° (v. MEYER: 123°). — Die Fraktion 180–260° (Vakuum) des eben erwähnten, über Pottasche getrockneten Extraktes erstarrte fast völlig, *Körper E*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, F. 158 bis 160°, Kp. 298–300° (korr.); l. in W., fällt daraus mit NaOH in Blättchen. Identisch mit dem *2,4-Dimethyl-6-amino-3-cyanpyridin* (II.) von v. MEYER. Existiert in 2 Modifikationen, F. 222–223° und 157°. — Das erwartete n. Prod. der Rk. (vgl. BLAISE, C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 38. 133. 299; C. 1901. I. 298), das Methyläthylketon, wurde nicht aufgefunden. — Der Reaktionsverlauf wird folgendermaßen gedeutet: Acetonitril reagiert als Pseudosäure: CH<sub>3</sub>·CN ⇌ CH<sub>2</sub>:C:NH. Es ergeben sich die Rkk.:



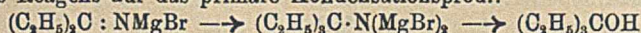
Die von v. MEYER entdeckte Rk. der Nitrilkondensation mit Na deutet sich demzufolge:



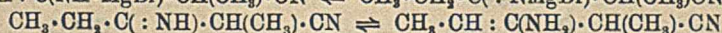
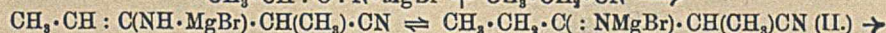
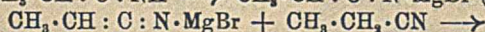
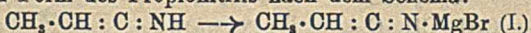
SIELISCH.

Franz Baerts, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr auf *Propionitril* untersucht. Es entweicht Äthan. Das Hauptprod. wird mit W. zers. und ausgeäthert. Das aus der äth. Lsg. gewonnene Öl scheidet einen kristallinen Körper A ab. Die Mutterlauge wird in äth. Lsg. getrocknet und die

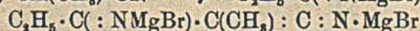
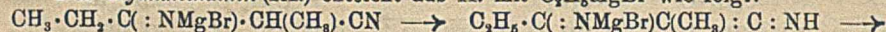
niedrig sd. Anteile bei gewöhnlichem Druck, die höher sd. im Vakuum fraktioniert, wobei noch etwas vom Körper A und folgende Fraktionen erhalten wurden:  $F_{760}$  95—107°, Hauptmenge.  $F_{760}$  140—150°,  $F_{760}$  180—200°,  $F_{30-35}$  148—152°,  $F_{30-35}$  175—200°. Körper A ist ein *Trimeres des Propionitrils*,  $(C_2H_5CN)_3$ , F. 191—192°. Mol.-Gew. 168. Identisch mit dem *Kyanmethäthin* (III.) (v. MEYER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 22. 261). — Fraktion 95—107° enthält neben wenig Propionitril (2—3%) das n. Reaktionsprod. *Diäthylketon*, Kp. 102°. — *Semicarbazon*, F. 139°. — Fraktion 140—150° ergibt nach Rektifikation *Triäthylcarbinol*, Kp. 140—142°. Ausbeute gering. — *Chlorverb.*,  $C_7H_{15}Cl$ , Kp. 144—146°. — Fraktion Kp. 148—152°, gelbes Öl, ergibt nach Rektifikation ein *Dimeres des Propionitrils*,  $(C_2H_5CN)_2$ . Kp. 258°. F. 44—45°. Mol.-Gew. 110,9. Identisch mit dem *Dipropionitril* von v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 336). — Fraktion 180—200° lieferte geringe Mengen eines *Semicarbazons*, F. 119°, und ergab bei der Rektifikation ein Prod., Kp. 191 bis 194°, Mol.-Gew. 125, das mit Semicarbazid nicht reagierte und Bromwasser entfärbte. — Fraktion Kp. 175—200° setzte geringe Mengen einer krystallinischen Verb., F. 85°, ab. — Die B. des *Triäthylcarbinols* erklärt sich durch Einw. von GRIGNARDS Reagens auf das primäre Kondensationsprod.:



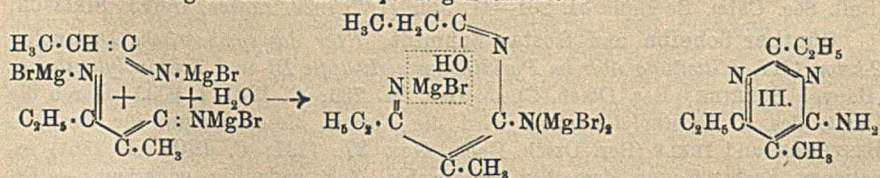
oder durch Einw. des Reagens auf Diäthylketon. — Dipropionitril entsteht aus der pseudosauren Form des Propionitrils nach dem Schema:



Das *Kyanmethäthin* (III.) entsteht aus II. mit  $C_2H_5MgBr$  wie folgt:



Letzteres reagiert mit I. und  $H_2O$  folgendermaßen:



B. von Pyridinderivv. wurde nicht beobachtet. (Bull. Soc. Chim. Belgique, 31. 184—92. Juni [3/6.] 1922. Löwen, Univ.) SIELISCH.

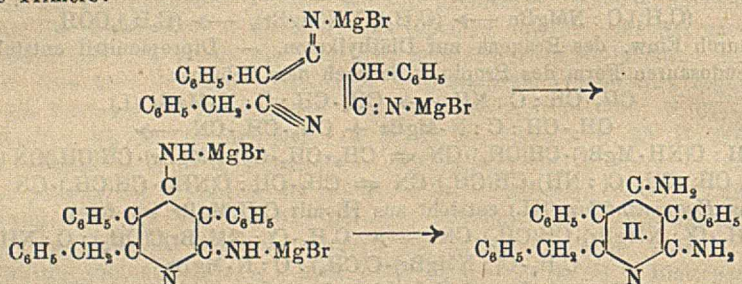
**Alb. Rondou**, Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Nitrile. Verhalten des Methylmagnesiumbromids gegen Phenylacetonitril ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ ). (Vgl. vorst. Ref.) Die Einw. von  $CH_3 \cdot MgBr$  auf Phenylacetonitril wird untersucht. Es entweicht *Methan*. Das Rohprod. gibt bei 12 mm folgende Fraktionen: I. 95—120°, Hauptanteil 105°. — II. 120—230°, sehr wenig; Anteil gegen 170° erstarrt. — III. 230—275°. Hauptmenge 250—260°. IV. Lackartiger Rückstand. — Fraktion I. liefert bei gewöhnlichem Druck gegen 231° Phenylacetonitril und gegen 215° Phenylaceton,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Ausbeute 3% des Rohprod.; gibt die Bisulfitverb. u. das *Semicarbazon*, F. 188—189°. — Fraktion 120—230° von neuem im Vakuum dest., ergab sehr wenig Phenylacetamid, F. 154° — Fraktion 230—275° liefert, im Vakuum dest., Phenylacetonitril. Erstarrt beim Übergießen mit Ä. krystallinisch zum dimeren Phenylacetonitril,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$  (I.). F. 114,5—115°, unl. in W., wl. in Ä., l. in A., Bzl., Chf.; Mol.-Gew. 231, Ausbeute 50% des Rohprod. Identisch mit dem  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -imidobutyronitril, von v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 52. 114) als ölig beschrieben. Beide Verb.

geben das gleiche *Oxim*, lange Nadeln, F. 107°. — Der lackartige Rückstand gibt, mit Ä. ausgezogen, ein *Trimeres des Phenylacetonitrils*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN)_3$ , Nadeln, F. 178,5—179° (unkorr.), unl. in W., wl. in Ä., l. in A., Bzl., Chl. Mol.-Gew. 352. Kann dem Rückstand auch mit  $H_2SO_4$  und Auskochen des Sulfats mit W. entzogen werden. Es ist mit dem von WACHE und HERFELDT (Journ. f. prakt. Ch. [2] 53. 246) aus Phenylacetonitril und Natriumalkoholat gewonnenen Trimeren, dem *Kyanbenzylin*, nicht identisch. — Liefert mit HCl ein *Monochlorhydrat*, F. 253°. — Einw. von  $N_2O_5$  auf die Lsg. in Eg. liefert das von WEDEKIND u. WEISSWANGE (LIEBIGS Ann. 378. 281; C. 1911. I. 662) beschriebene *3,5-Diphenyl-2-benzyl-4,6-dioxyppyridin*, F. 260°, unl. in W., Bzl., Ä.,  $CS_2$ , PAe., wl. in A. und Chlf., l. in Eg., ll. in Phenol. Die LIEBERMANNsche Rk. ist rosenrot. — Das trimere Phenylacetonitril ist hiernach *3,5-Diphenyl-2-benzyl-4,6-diaminopyridin* (II.) und wohl mit dem *Kyanbenzin* von FRANKLAND und TOMPKINS (Journ. Chem. Soc. London 37. 567) identisch. — Der Reaktionsverlauf ist für das Dimere:

$$C_6H_5 \cdot CH : C : NH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : C : N \cdot MgBr \rightarrow$$

$$C_6H_5 \cdot CH : C(N : [MgBr]_2) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5 \text{ (I.)}$$

für das Trimere:



(Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 231—41. Juli. [1/7.] 1922. Löwen, Univ.) SIELISCH.

Günther Scheibe und Gustav Schmidt, *Über das symmetrische Dichinolyl-2-keton* (III. Mitteilung über im Pyridinkern verknüpfte Di- und Trichinolylmethane). (II. vgl. SCHEIBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 786; C. 1921. I. 903.) Durch die Darst. des s. *Dichinolyl-2-ketons* wird die Formel dieses Ketons für den von BESTHORN und IBLELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1237; C. 1904. I. 1361) erhaltenen Farbstoff von derselben empirischen Zus. endgültig widerlegt. — *Dichinolyl-2-methan*. In 70% Ausbeute aus 1 Mol. 2-Chlorchinolin und 2 Mol. Chinaldin beim Sieden über das Hydrochlorid. Beim 1—2 wöchigen Stehen an der Luft in 50%ig. A. + etwas HCl oder mit verd.  $HNO_3$  oder mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad entsteht daraus *Dichinolyl-2-keton*,  $C_{19}H_{12}ON_2$ , aus A. farblose Prismen, F. 164°, das auch durch Hydrolyse des *Kondensationsprod.* von *Dichinolyl-2-methan* mit *p-Nitroso-N-dimethylanilin*,  $C_{27}H_{22}N_4$  (aus Pyridin gelbe Krystalle, F. 252°) erhalten werden kann. — *Pikrat* des Ketons,  $C_{25}H_{15}O_8N_5$ , F. 179°. — *Phenylhydrazon*,  $C_{28}H_{18}N_4$ , F. 199°. — *Oxim*,  $C_{19}H_{18}ON_3$ . Aus dem Keton mit  $NH_2OH$ , HCl wie auch aus *Dichinolyl-2-methan* mit  $HNO_2$ . Farblose Prismen, F. 201°. Wl. in A., Aceton, Bzl., verd. Mineralsäuren und Alkali. — *Anil*,  $C_{28}H_{17}N_3$ , gelb, F. 161°. Entsteht beim Kochen des Ketons mit überschüssigem Anilin, während Erwärmen auf 120—130° eine Verb. F. 120° liefert, die 2 Mol. Anilin enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3157—60. 14/10. [31/8.] 1922. Erlangen, Inst. f. angewandt. Chemie.)

BEHRLE.

Gurney O. Gutekunst und H. Le B. Gray, *Die 6-Alkyloxychinaldine. p-Nitrophenylbutyläther*,  $NO_2C_6H_4 \cdot OC_4H_9$ . Aus *p*-Nitrophenol in alkoh. KOH mit Butylalkohol und  $C_4H_9J$  (12 Stdn. unter Rückfluß). Aus A. Nadeln, F. 32°. — *p-Amino-*

*phenylbutyläther*. Hellgelbes Öl,  $Kp_{13}$  143–144°. — *p-Nitrophenylisoamyläther*,  $C_{11}H_{15}O_3N$ . Schwachgelbes Öl,  $Kp_{13}$  183°. Ausbeute ca. 45%. — Nach obiger Methode wurden auch die *p-Nitrophenylpropyl-, -allyl-, -benzyl- u. -isobutyläther* dargestellt. — *p-Aminophenylisoamyläther*,  $C_{11}H_{17}ON$ .  $Kp_{15}$  149–150°. — *p-Acetaminophenylallyläther*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5 = C_{11}H_{15}O_2N$ . Aus *p*-Acetaminophenol (151 g), 56 g KOH in 2 l 75%ig. A. und 121 g  $C_8H_5Br$  unter Rückfluß (8 Std.). Aus Bzl. Krystalle, F. 88–89°. Ausbeute ca. 44%. — *p-Aminophenylallyläther*. Hellgelbes Öl,  $Kp_{13}$  143–144°. Sulfat, F. 244° (Zers.). — *p-Acetaminophenylbutyläther*,  $C_{13}H_{17}O_2N$ . Aus Bzl. Nadeln, F. 112°. — *p-Aminophenylbutyläther*,  $C_{10}H_{15}ON$ .  $Kp_{12}$  143–144°. Sulfat, F. 270° (Zers.). — *p-Acetaminophenylbenzyläther*, Nadeln, F. 142°. — *p-Acetaminophenylisobutyläther*,  $C_{13}H_{17}O_2N$ . Weiße Nadeln, F. 80–81°. — *p-Aminophenylisobutyläther*, farblos,  $Kp_{10}$  145–146°. Sulfat, F. 251–252° (Zers.). — *p-Acetaminophenylisoamyläther*,  $C_{12}H_{19}O_2N$ . Aus Bzl. Platten, F. 103–103,5°. — *p-Aminophenylisoamyläther*, hellgelb,  $Kp_{15}$  149–150°. Sulfat, F. 253–254° (Zers.). — 200 g Paraldehyd werden langsam zu einer gerührten Mischung des Hydrochlorids von 170 g *p*-Aminophenylpropyläther und 300 g konz. HCl gegeben (Wasserbad, 6 Std.). Nach Kühlen, Filtrieren, Neutralisieren und Extraktion mit Ä. wurden erst mit *p*-Toluolsulfochlorid, dann mit  $NaNO_2$  prim. und sek. Amine entfernt. Es blieb schließlich *6-Propyloxychinaldin*,  $C_9H_9O \cdot C_{10}H_8N$ , hellgelbe Fl.,  $Kp_{16}$  176 bis 177°. *N-Äthyljodid*, aus A. + Ä. Nadeln, F. 147,5°. — *6-Allyloxychinaldin*, rote, ölige Fl. Das Äthyljodid, gelbe Nadeln, war nicht zu reinigen. — *6-Butyloxychinaldin*,  $C_{14}H_{17}ON$ . Aus PAe. gelbe Knötchen, Erweichen bei 48°, F. 52°,  $Kp_{13}$  182–183°. *N-Äthyljodid*, F. 186°. — *6-Isobutyloxychinaldin*, farblose, ölige Fl.,  $Kp_{12}$  171–172°. *N-Äthyljodid*, gelbliche Nadeln, F. 142°. — *6-Isoamyloxychinaldin*,  $C_{15}H_{19}ON$ . Hellgelbe Fl.,  $Kp_{10}$  182–183°. *N-Äthyljodid*, aus A. + Ä. gelbe Nadeln, F. 201°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1741–46. August. [13/2.] 1922. Rochester [New-York], Lab. der EASTMAN Kodak Company.) BEHRLE.

Kishori Lal Moudgill, *Bromierte Isocyanine*. Vf. findet, daß durch die Einführung von Br in den Benzolring des Chinaldinkerns von *Pinacyanol-(1,1'-Diäthylazurinjodid)* die Wrkg. als photographischer Sensibilisator bedeutend abgeschwächt und eine Verlegung der Sensibilität zum roten Ende des Spektrums hin herbeigeführt wird (vgl. HAMER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1432; C. 1922. I. 137). — *6-Brom-1,1-dimethylisocyanin-jodid*, in Spuren bei Einw. von 6-Bromchinaldinmethyljodid auf Chinolinjodmethylat in A. +  $NaOC_2H_5$ . — *6,6'-Dibrom-1,1'-diäthylazurin-jodid*,  $C_{25}H_{25}N_2Br_2J$ . Aus Chinolinjodäthylat und 6-Bromchinaldinäthyljodid in A. und Formaldehyd +  $NaOC_2H_5$ . Grüne Krystalle, swl. in  $CH_3OH$ . — *6,6'(7,7')-Dibrom-1,1'-diäthylazurin-jodid*,  $C_{25}H_{25}N_2Br_2J$ . Aus dem aus *m*-Bromanilin und Acetaldehyd gewonnenen Bromchinaldin. Grün, umkrystallisierbar aus  $CH_3OH$ , löslicher als das Isomere. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1509–11. Aug. [29/3.] 1922. Trivandrum [Indien], The Maharaja's College.) BEHRLE.

Kishori Lal Moudgill, *2,8-Tetramethyldiaminoacridin*. *3,3'-Dinitro-4,4'-bisdimethylaminodiphenylmethan*,  $C_{17}H_{20}O_4N_4$ . Durch Nitrieren von 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (100 g) in konz.  $H_2SO_4$  (200 g) mit einer Mischung von  $NaNO_2$  (68 g) in W. (60 g) u. 300 g konz.  $H_2SO_4$ . Aus Eg. F. 124°. Ausbeute 81%. — Red. von *2,2'-Dinitro-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylmethan* mit Sn und HCl führte zu gelben Blättchen, F. 142° der *2,2'-Diaminbase*. Durch Erhitzen mit verd. HCl wird unter  $NH_3$ -Abspaltung das entsprechende Acridindihydrid gebildet, das durch Einw. von wss. Lsgg. von  $ZnCl_2$  (1 Tl.) und  $FeCl_3$  (2 Tle.) in *2,8-Bisdimethylaminoacridin*,  $C_{17}H_{19}N_3$ , übergeht. Aus Bzl. F. 181°. Wird die Oxydation nach BOEHRINGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 54. 244) mit Durchleiten von Luft oder Addition von  $FeCl_3$  ausgeführt, so entsteht eine *Verb.*, F. 174–176° (Mischschmp. mit dem Acridin 130–141°), die nicht identifiziert wurde. Beide Oxydationsprodd. des

Dihydroacridins geben fluoreszierende Lsgg. und lösen sich tiefrot in HCl, welche Farbe beim Verd. in orange übergeht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1506—9. Aug. 1922. [12/12. 1921.] Trivandrum [Indien], The Maharaja's College.) BEHRLE.

K. Harpuder, *Untersuchungen über die Adsorption der Harnsäure in Tierkohle und Suspensionskolloiden und ihre Bindung an Eiweißkörper.* (Vgl. HARPUDEU u. MOND, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 54; C. 1922. IV. 15.) An Hand der

Gleichung für die Adsorptionsisothermen  $\left(x : m = a c^{\frac{1}{n}}\right)$  stellte Vf. die Adsorptionskurve für Harnsäure im System Tierkohle + saurem K-Urat dar. Die Kurve deutete auf einen Adsorptionsprozeß hin. Der Temperaturkoeffizient des Bindungsvorganges war negativ und unerheblich. Durch HCl wird die Adsorption an Tierkohle, steigend mit der Säurekonz., verstärkt; durch geringe und mittlere Laugenkonz. wird sie gehemmt, durch höhere Konz. gesteigert. Das Harnsäuremolekül  $\text{H}\bar{\text{U}}$  ist vor allem adsorbierbar. Das saure K-Urat unterliegt in wss. Lsg. der elektrolytischen wie der hydrolytischen Dissoziation. In der Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[\text{OH}'][\text{H}\bar{\text{U}}]}{[\text{K}]}$

steigt  $[\text{H}\bar{\text{U}}]$ , wenn durch Säurezusatz  $[\text{OH}']$  verkleinert wird. Laugenzusatz drückt durch Anwachsen von  $[\text{OH}']$  den Faktor  $[\text{H}\bar{\text{U}}]$  herab. Die Änderung der Rk. allein ist nicht entscheidend, wie durch Zusatz von Neutralsalzen zum Adsorptionssystem gefunden wurde. Durch höhere Mengen Neutralsalz wurde die Adsorption der Harnsäure gegenüber salzfreien Verss. deutlich gefördert. Durch stark oberflächenaktive Stoffe wird natürlich Harnsäure verdrängt, wie durch Aceton, Amylalkohol. Mäßig wirksam war in dieser Beziehung Äthylurethan, ohne Wrkg. Methyl- und Äthylalkohol und Harnstoff. In Mischsystemen von oberflächenaktiven Körpern und Harnsäure wird die Adsorption wieder verstärkt durch Säurezusatz vermindert durch Laugezusatz. Ebenso wie K-Uratlsgg. verhielten sich auch Na-Uratlsgg. Das Verh. von Suspensionskolloiden untersuchte Vf. an Ferrum oxydat. dialysatum. Bei Zusatz von mehr als 10 mg Na-Urat trat eine makroskopisch sichtbare Trübung der Eisenoxydlsg. auf, oberhalb 50 mg Na-Urat eine grobe Flockung. Die Harnsäure wurde durch das kolloidale Eisenoxyd adsorbiert. Auch diese Adsorption wird durch oberflächenaktive Stoffe, wenn auch in geringem Maße gehemmt. Die Hauptrolle spielen bei dieser Adsorption elektrische Kräfte, denn Verss. mit dem negativen Mastixsol ließen keine Bindung der Harnsäure erkennen.

Das Verh. der Harnsäure zu Eiweißkörpern wurde zunächst an reinem Casein untersucht, das mit geringen Mengen  $\frac{1}{10}$ -n. Säure oder Lauge versetzt wurde. Bei Versetzen von 1% Caseinlsgg. mit 10 mg neutralem Urat fand sich nun, daß Casein als Anion nicht bindet, als Kation die Harnsäure so fixiert, daß durch Ultrafiltration keine Trennung möglich ist. Das Bindungsvermögen steigt mit der Säurekonz. bis zu einem Maximum. Auch die Konz. der Harnsäure ist von Einfluß auf die Größe der Bindung. Im Gegensatz zum Verh. bei echter Adsorption steigt sie mit der Harnsäurekonz. Wie die Neutralsalze bei dieser Adsorption wirken, läßt sich wegen der fällenden Wrkg. der Salze nicht genau feststellen. Chloride scheinen aber keinen großen Einfluß zu haben. Auch oberflächenaktive Stoffe, wie Aceton, Urethan, bleiben ohne Wrkg. Saure Caseinlsgg. zeigten nach Zusatz der neutralen Harnsäurelsg. eine Trübung, was auf Herabsetzung der Stabilität durch die Harnsäure beruht. In ähnlicher Weise wird auch die Flockung des Caseinchlorids durch Neutralsalze auf Zusatz von Harnsäure erleichtert. Im Fällungswert ersetzen 20 mg Harnsäure = 0,114 Millimol. in der Mischung mit NaCl 12,35 Millimol., in der Mischung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,8 Millimol. des betreffenden Neutralsalzes. Die Harnsäure bewirkt entweder eine Verbreiterung der isoelektrischen Zone des Caseins, oder es entsteht mit der Annäherung der Rk. an die isoelektrische infolge des

Laugenzusatzes, bevor diese erreicht wird, eine Flockung. Durch Harnsäurelsg. allein wird ebenfalls Casein in saurer Lsg. gefällt, und zwar beträgt der Verbrauch für 100 cem 0,75%ig. Lsg. in  $\frac{1}{200}$ -n. HCl 67,75 mg Harnsäure = 0,373 Millimol. Der entsprechende Fällungswert von NaCl ist 16,45, der von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,21 Millimol. Harnsäure steht also im Fällungswert für Caseinchlorid dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sehr nahe. *Serumglobulin* verhielt sich wie Casein. Vf. nimmt an, daß Globulin die Harnsäure nur als Kation fixiert. Durch erhebliche Mengen eines Elektrolyten mit gleichem Ion wird die elektrolitische Dissoziation eines zweiten, namentlich schwächeren Elektrolyten nach dem Massenwirkungsgesetz zurückgedrängt, hier also die Ionisation des Globulinchlorids durch NaCl. Dafür spricht auch das Verh. des Globulins bei isoelektrischer Rk. Bei dieser nämlich bindet Globulin Harnsäure nicht. KCl beeinflußt das Bindungsvermögen des Globulins in essigsaurer Lsg. nicht. Die Konz. der Harnsäure in der Globulinlsg. hat auf die Bindung den gleichen Einfluß wie beim Casein. Einen Einfluß oberflächenaktiver Nichtelektrolyte konnte Vf. nicht feststellen. Die Wrkg. der Harnsäurebindung auf die Stabilität des Globulins war weniger ausgesprochen als beim Casein. Es fand sich aber bei 1,2%ig. Globulinlsg. in Puffergemischen, daß bei einer  $[\text{H}^+]$  von  $4,0 \cdot 10^{-5}$  keine Gerinnung auftrat. Die 20 mg-% Harnsäure enthaltende Globulinlsg. war von 60° an bis zum Sieden ein wenig trüber als die Lsg. ohne Harnsäure. Bei  $[\text{H}^+] = 0,12 \cdot 10^{-5}$  trat mit oder ohne Harnsäure bei 60° feinflockige Gerinnung ein. Unter Zusatz von 1% KCl ergab sich bei  $[\text{H}^+] = 4,0 \cdot 10^{-5}$  eine Herabsetzung der Gerinnungstemp. um  $2\frac{1}{2}$  oder 5°, je nachdem man von der beginnenden oder vollendeten Flockung ausging. Anders als die Globuline verhielten sich die *Albumine*, die in ca. 1%ig. Lsg. bei alkal. und isoelektrischer Rk., bei der sie stabil sind, keine, aber selbst bei saurer Rk. nur sehr geringe Bindung ergaben. Demgemäß waren auch Stabilitätsveränderungen an den Albuminen nicht festzustellen.

Unter geeigneten Umständen vermag Eiweiß nach den vorliegenden Verss. Harnsäure zu binden. Vf. nimmt dabei keine Adsorption durch Verdichtung an der Oberfläche an, da die relative Größe der Bindung mit steigender Harnsäurekonz. nicht ab-, sondern zunimmt. Auch sind zu stark oberflächenaktive Nichtelektrolyte ohne Einfluß auf die Bindung. Verantwortlich für die Bindung ist vor allem der elektrische Ladungssinn, denn nur Eiweißkationen nehmen Harnsäure auf; auch ist der Dissoziationsgrad des Säureeiweißes von Bedeutung für das Fixationsvermögen. Vf. gibt aber zu, daß die rein elektrische Erklärung der Harnsäurebindung an Eiweiß nicht erschöpfend ist. *Organextrakte* aus Muskel, Knorpel und Leber waren ebenfalls imstande, Harnsäure zu binden. Es handelte sich hierbei nicht um einfache Eiweißkörper. Die wirksamen Substanzen schienen in W. l. zu sein, besser in verd. HCl, nicht in Alkali. Das stärkste Bindungsvermögen zeigte Leberextrakt, schwächer wirkte Muskelextrakt, kaum Knorpelextrakt. Dieses Ergebnis entspricht der urikolytischen Funktion dieser Organe. Fermentative Harnsäurezerstörung kam bei den vorliegenden Verss. nicht in Frage, da die Versuchsdauer zu kurz und die Rk. für fermentative Prozesse ungünstig war. Organextrakte aus menschlichen Organen waren von geringerem Bindungsvermögen als Organextrakte von Rindern. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 208—23. [30/5.] 1922. Kiel, Med. Univ.-Klin.)

LEWIN.

**James Moir, Die Berechnung der Farbe der Azofarbstoffe und verwandter Substanzen.** Vf. dehnt seine früher (Journ. Chem. Soc. London 119. 1654; C. 1922. I. 541) gegebene Berechnungsweise der Absorptionsbanden von Farbstoffen aus der Konst. weiter aus und gibt eine Aufstellung einiger weiterer, bzw. veränderter monocyclischen Färbungsfaktoren:

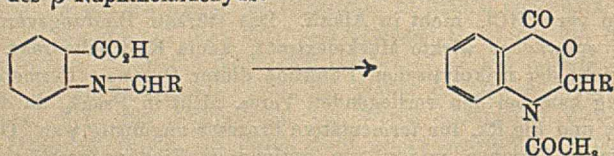
—CH <sub>2</sub> —	als Zwischenglied einer Kette . . . .	0,92
—NH—	„ „ „ „ . . . .	1,090

—O—	als Zwischenglied einer Kette . . . . .	1,0 (?) und 1,4
—CH·OH—	„ „ „ „ . . . . .	1,01
—NOH—	„ „ „ „ . . . . .	1,200
—CH <sub>2</sub> —	„ „ zu 2 Ringen . . . . .	0,95 (?)
—NH—	„ „ „ 2 „ . . . . .	1,13
—O—	„ „ „ 2 „ . . . . .	1,02 und 1,4
NH <sub>2</sub> /OH	Auxochrom . . . . . =	1,1 (niedrigere Bande) 1,18 (höhere Bande)
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /OH	„ . . . . . =	1,19 „ „
	Naphthalin/Benzol . . . . .	Faktor 1,15
	Phenylfaktor . . . . .	„ 1,135

Es werden die berechneten Absorptionsbanden größtenteils in guter Übereinstimmung mit den gemessenen gefunden bei *Benzolazophenol*, *Chinonanil*, *Chinonimid*, *p-Aminoazobenzol*, *Iminoquinonanil*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·N : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : NH), *Buttergelb*, *N-Phenyl-N-[dimethylamino-4-phenyl]-hydroxylamin*, *Dimethylamino-4-phenylhydroxylamin*, *Methylorange*, *Methylrot* (die Faktoren für die Sulfon-, bezw. Carbonsäuren liegen dicht um 1 herum), *p-Oxybenzylidenanilin* mit derselben Absorptionsbande wie *N-Benzyliden-p-aminophenol*, *p-Dimethylaminobenzylidenanilin* mit derselben Bande wie *Benzyliden-p-aminodimethylanilin*, *p-Dimethylamino-* und *p-Oxystilben*, *Hydrochinon*, *p-Dimethylaminobenzhydrol*, *p-Oxy-* u. *p-Dimethylaminobenzaldehyd*, *p-Nitrosophenol* und *p-Nitrosodimethylanilin*. Die höheren Azofarbstoffe zeigen eine Verbreiterung der Banden mit einer kleinen Verschiebung gegen Rot. Bei der *Chinon*-familie müssen vielleicht 2 Zahlen für den Oxozwischenstellungsfaktor entsprechend verschiedenen Aciditätsbedingungen in Anwendung kommen. — Die monocyclischen *Acridin*-, *Phenazin*- u. *Phenoxazin*farbstoffe verlangen einen Iminosubstitutionsfaktor von ca. 1,13, wie auch 2 Faktoren für O als Zwischenglied zwischen zwei Ringen, was am *Meldolblau* in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ermittelt wurde. — Es wurde festgestellt, daß die von TUCK (Journ. Chem. Soc. London 91. 450; C. 1907. I. 1404) angegebene Bande für *Benzolazophenol* in  $\lambda$  427 aus 2 übereinandergreifenden engen Banden mit Zentren bei  $\lambda$  433 u. 395 besteht, die wohl den Formeln C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·N(OH)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·ONa, bezw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(OH)·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·ONa zukommen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1555—62. August [4/4.] 1922. Johannesburg, Government Lab.)

BEHRLE.

J. B. Ekeley, E. C. Rogers und Margaret Swisher, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzalanthranilsäuren*. V. (IV. vgl. EKELEY und POE, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 582; C. 1915. II. 25.) Von weiteren Aldehyden, die mit *Benzalanthranilsäure* kondensiert werden sollten, reagierten nicht Cuminol u. der Methyläther des  $\beta$ -Naphtholaldehyds:



Die Benzylidenverb. aus Anthranilsäure und *o-Nitropiperonal* lieferte 2 Benzalanthranilsäuren,  $\alpha$ -Säure, unl. in Bzl. und Xylol, F. 185° (Zers.), und  $\beta$ -Säure, l. in Bzl. und Xylol, F. 128°, die bei der Rk. mit Acetanhydrid auch 2 verschiedene Benzoxazinderiv. ergaben. Es rührt dies wohl daher, daß das bekannte *o-Nitropiperonal* ein Gemisch der Isomeren CHO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = 1,2,3,4 und 1,2,3,5 ist. — In der Benzylidenanthranilsäure wurde der Benzylidenrest durch folgende Substituenten ersetzt: *3-Nitrosalicyliden*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 227°, orangerote Nadeln, wie auch das  $\delta$ -Isomere, F. 270°. — *2,4-Dinitrobenzyliden*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, F. 153°, senfelfarbene Prismen. — *m-Kresyliden*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, F. 202,5°, orangerot. — *p-Diäthylaminobenzyl-*



liden,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ , F. 154<sup>o</sup>, rote Nadeln. — *Terephthalyliden*,  $C_{22}H_{16}O_4N_2$ , gelb, unl. in allen Lösungsmm. außer Nitrobenzol, F. 300<sup>o</sup>. — *p*-*Äthoxybenzyliden*,  $C_{16}H_{15}O_2N$ , gelbe Nadeln, F. 117<sup>o</sup>. — *o*-*Methoxybenzyliden*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ , gelb, F. 130<sup>o</sup>. —  $\beta$ -*Naphtholiden*,  $C_{19}H_{13}O_2N$ , orangefarben, F. 252<sup>o</sup>. — *3-Methyl-4-methoxybenzyliden*,  $C_{16}H_{15}O_2N$ , strohfarben, F. 161<sup>o</sup>. — *3,4-Dimethoxybenzyliden*,  $C_{16}H_{15}O_4N$ , hellgelbe Nadeln, F. 169<sup>o</sup>. — *o*-*Carboxybenzyliden*,  $C_{15}H_{11}O_4N$ , farblos, F. 225<sup>o</sup>. —  $\alpha$ -*Nitropiperonyliden*,  $C_{17}H_{10}O_6N_2$ , gelbbraun, F. 185<sup>o</sup> (Zers.). —  $\beta$ -*Nitropiperonyliden*, gelb, F. 128<sup>o</sup>. — *2,4,5-Trimethoxybenzyliden*,  $C_{17}H_{17}O_6N$ , orangegelb, F. 151<sup>o</sup>. — *p*-*Homosalicyliden*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ , rot, F. 209<sup>o</sup>. — Aus diesen Säuren mit Essigsäureanhydrid bei 0<sup>o</sup> in A. oder Bzl. die substituierten, fast durchweg farblosen Acetoketodihydrobenzomethoxazine: R = *2-Acetoxy-3-nitrophenyl*,  $C_{18}H_{14}O_7N_2$ , F. 190<sup>o</sup>. — *2-Acetoxy-5-nitrophenyl*, F. 178<sup>o</sup>. — *2,4-Dinitrophenyl*,  $C_{16}H_{11}O_7N_3$ , strohfarben, F. 110<sup>o</sup>. — *2-Acetoxy-4-methylphenyl*,  $C_{16}H_{17}O_4N$ , F. 156<sup>o</sup>. — *p*-*Diäthylaminophenyl*,  $C_{20}H_{22}O_2N_2$ , F. 170<sup>o</sup>. — *p*-*Phenylbis-*,  $C_{18}H_{20}O_6N_2$ , F. 267<sup>o</sup>. — *p*-*Äthoxyphenyl*,  $C_{15}H_{17}O_4N$ , F. 182<sup>o</sup>. — *o*-*Methoxyphenyl*,  $C_{17}H_{15}O_4N$ , F. 178<sup>o</sup>. —  $\beta$ -*Acetoxynaphthyl*,  $C_{22}H_{17}O_4N$ , F. 198<sup>o</sup>. — *3-Methyl-4-methoxyphenyl*,  $C_{18}H_{17}O_4N$ , F. 128<sup>o</sup>. — *3,4-Dimethoxyphenyl*,  $C_{18}H_{17}O_6N$ , F. 183<sup>o</sup>. — *o*-*Carboxyphenyl*,  $C_{17}H_{13}O_6N$ , F. 134<sup>o</sup>. —  $\alpha$ -*Nitro-3,4-methylenedioxyphenyl*,  $C_{17}H_{13}O_7N_2$ , bräunlichgelb, F. 206<sup>o</sup>. —  $\beta$ -*Nitro-3,4-methylenedioxyphenyl*, farblos, F. 165<sup>o</sup>. — *2,4,5-Trimethoxyphenyl*,  $C_{19}H_{19}O_6N$ , F. 135<sup>o</sup>. — *2-Acetoxy-4-methylphenyl*,  $C_{19}H_{17}O_4N$ , F. 166<sup>o</sup>. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1756–58. August [17/4.] 1922. Boulder [Colorado], Univ. of Colorado.) BEHRLE.

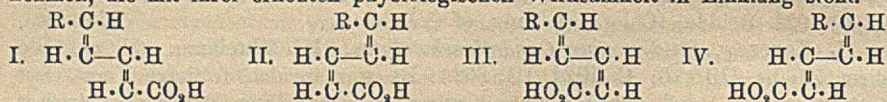
L. Karczag, *Studien über Oxydationskatalysen*. III. Mitteilung. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 119. 16; C. 1921. III. 852.) Es war in den früheren Verss. festgestellt worden, daß sich bei einer bestimmten Gruppe von Farbstoffen ein Entfärbungsprozeß abspielt, der wesentlich anders als derjenige durch aktiven O verläuft. Zur Aufklärung wurde die Wrkg. des gewöhnlichen sauren  $H_2O_2$  auf ca. 100 Farbstoffe untersucht mit dem Ergebnis, daß der Grundprozeß ohne Katalysatoren auf intramolekularer Umsetzung der betreffenden Moleküle beruht und fast ausschließlich bei Farbkörpern der Triphenylmethanreihe vorkommt, und zwar nur bei solchen, deren Benzolkerne freistehen und miteinander durch ein C-Atom verkettet sind. Resistent sind Farbstoffe der Triphenylmethanreihe mit Ringschluß zwischen 2 Benzolringen (Fluoresceine), Azo-, Pyrazolon-, Benzidin-, Nitrofarbstoffe. Kondensation der Benzolringe (Anthracenfarbstoffe) erhöht die Resistenz. Von heterocyclischen Farbstoffen werden diejenigen durch  $H_2O_2$  angegriffen, die als Ringglied 1 O oder 1 O u. 1 N im Mittelring enthalten (Pyronen, Oxazine), nicht aber solche mit 1 N, 2 N oder 1 S u. 1 N im Mittelring (Abkömmlinge von Chinolin u. Acridin, Phenazine, Phenthiazine). Die Umwandlung der Triphenylmethanfarbstoffe durch  $H_2O_2$  geht tiefer als diejenige durch NaOH. Jene wird durch Laugen erheblich katalysiert, durch Säuren stark gehemmt. Die Katalyse durch Lauge beruht, wie Verss. mit neutralen  $H_2O_2$ -Lsgg. dartun, auf Abstumpfung der hemmenden sauren Rk. Dann werden auch Farbstoffe angegriffen, die sonst widerstehen. Die durch NaOH allein veränderten Farbstoffe lassen sich nach 24 Stdn. vollständig, die durch  $H_2O_2$  veränderten sofort nach der Veränderung auch vollständig, nach 24 Stdn. aber nur unvollständig mit verschiedener Intensität regenerieren. Gewisse Farbstoffe gewinnen durch Ggw. von NaOH Schutz gegen sekundäre Einflüsse des  $H_2O_2$ . (Biochem. Ztschr. 132. 270–78. 9/10. [1/6.] 1922. Budapest, III. med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

Lawrence E. Rombaut und Julius A. Nieuwland, *Katalytische Synthese des Hexamethylentetramins*. Durchleiten von CO,  $H_2$  und  $NH_3$  im Betrag von 5 l pro Stde. durch eine 60 cm lange, mit fein verteilt Ni und Diatomeenerde gefüllte Röhre bei 250–280<sup>o</sup> ergab eine kleine Menge Hexamethylentetramin. Daneben entstand eine größere Quantität Ammoniumcarbonat, dessen  $CO_2$  wohl nach der Rk.

2CO  $\rightarrow$  C + CO<sub>2</sub> gebildet war, da beträchtliche Abscheidung von Kohle stattfand. Ebenso wurden Spuren von Ammoniumcyanid gefunden. — Ersatz des Nickelkatalysators durch Platinasbest verhinderte die Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2061. Sept. [17/6.] 1922. Notre Dame [Indiana], Univ.)

BEHRLE.

Erwin Ott und Fritz Eichler, *Natürliche und künstliche Pfefferstoffe*. II. Über das Chavicin des Pfefferharzes, den vorzugsweise wirksamen Bestandteil des schwarzen Pfeffers. (Mitbearbeitet von Otto Lüdemann und Heinrich Heimann.) (I. vgl. OTT u. ZIMMERMANN, LIEBIGS Ann. 425. 314; C. 1922. I. 350.) Vff. haben die alte Methode von BUCHHEIM zur Reingewinnung des Pfefferharzes modifiziert. Sie fanden die Vermutung BUCHHEIMS bestätigt, daß das Chavicin des Pfefferharzes ein Piperidid ist. Die andere Hälfte des Chavicins, die Chavicinsäure, wurde als halb feste M. erhalten, und aus derselben durch Extrahieren mit sd. Bzl. eine feinpulverige gelbe Säure, als Isochavicinsäure bezeichnet, die zur Piperinsäure im Verhältnis der geometrischen Raumisomerie steht. Die Piperinsäure muß nach ihrer Synthese aus Piperonylacrolein und nach dem Verh. bei der Oxydation die trans, trans-Säure I. (R = Piperonyl) sein. Die Isopiperinsäure (III) konnten Vff. aus Piperonylmalonsäure synthetisch erhalten. Die Isochavicinsäure muß wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Piperinsäure mindestens eine trans-Stellung besitzen, entspricht also der Formel IV. Für die Chavicinsäure muß man die cis, cis-Formel II. annehmen, die mit ihrer erhöhten physiologischen Wirksamkeit in Einklang steht.



Versuche. Pfefferharz (Chavicin), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Gewinnung und Reinigung. Dunkelbraunes, klares, sehr dickfl. Harz, unl. in PAE. Liefert bei der Verseifung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa Piperidin und Isochavicinsäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (IV.), amorphes, gelbes, körniges Pulver, F. 200—202°, 0,55 g l. in ca. 16 g sd. 95%ig. A. oder 65 g sd. Bzl. Die im Pfefferharz noch vorhandenen Wachsalkohole bilden der Hauptmenge nach ein terpenartig riechendes, dickes Öl, Kp.<sub>15</sub> 175—200°, und enthalten einen nach Rautenöl riechenden Bestandteil [Nonylalkohol(?)]. Isochavicinsäure liefert bei der Red. mit H<sub>2</sub> und Pd Tetrahydropiperinsäure.

(Bearbeitet von Heinrich Heimann.) Piperonylmalonsäure. Aus Piperonylacrolein, Malonsäure und h. Eg., F. 223°. Liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 190° Isopiperinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Mkr. Krystalldrusen aus Hexan + Chlf., F. 145°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2653—63. 16/9. [11/8] 1922. Münster i. W., Chem. Inst. der Univ.)

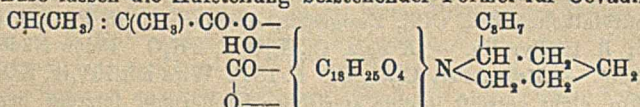
POSNER.

Hermann Leuchs und Rudolf Nitschke, *Die Darstellung des Isostrychnins*. (Über Strychnosalkaloide. XXXIV.) (XXXIII. vgl. H. LEUCHS, MILDBRAND und W. R. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2403; C. 1922. III. 1198.) Die Darst. des Isostrychnins nach PICTET und BACOVESCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2787; C. 1905. II. 1102) ergab nur 20—25% Ausbeute, statt 70—75%. Dabei trat bei reichlich unverändertem Strychnin Geruch nach basischen Verbb. u. Formaldehyd auf. Die Ausbeute stieg auf 40—50% bei 48-stdg. Erhitzen von Strychnin auf 140°, bzw. 6-stdg. auf 160° mit methylalkoh. NH<sub>3</sub>, wobei auch geringe Mengen unverändert blieben und ein Teil verharzte. Aus W. krystallisierte es gleichfalls mit 3 Mol. W. in prismatischen Nadeln, schm. bei 100° oder sintert stark im Krystallwasser, dann Wiedererstarren u. F. 223—224° (ohne Zers.) statt 214—215° (nach PICTET u. BACOVESCU). Wasserhaltig l. in 130—140 (nicht 1: 65) Tln. sd. W., in Aceton, Essigester und A. zunächst all. bis zur B. schwerer l. Krystalle, all. in Chlf. In A. nicht optisch inaktiv, sondern aktiv. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +25,09°; [α]<sub>D</sub><sup>17,5</sup> = +24,09° (in absol. A.); [α]<sub>D</sub><sup>17,5</sup> = -39,47°; [α]<sub>D</sub> = -41,9° (in Eg.)

Gleiche Drehung bei Darst. durch Erhitzen mit W. — *Jodmethylat*,  $C_{22}H_{25}O_2N_2J + H_2O$ , Darst. in Chlf. Mit 50% ig. A. farblose Blättchen, sintern von  $215^\circ$  an, schm. unter Aufschäumen gegen  $223^\circ$ , zll. in h. W., wl. in h. A. Mit andern Reagenzien meist wenig schöne Stoffe. Bei Einw. von  $MnO_2$  u.  $SO_2$  B. amorpher Prodd., anscheinend die erwarteten Sulfosäuren.  $KMnO_4$  in Aceton oxydiert Isostrychnin leicht, jedoch keine B. von charakterisierten Säuren, insbesondere Strychninonsäure oder ihres Dihydroderiv. Danach stehen Strychnin und Isostrychnin nicht im Verhältnis von Fumar- und Maleinsäure zueinander. Aus den K-Salzen mit Pb-Acetat Nadeln eines Pb-Salzes, durch nicht entfernbare amorphe Teile verunreinigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3171—74. 14/10. [19/9.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Alexander Killen Macbeth und Robert Robinson, *Cevadin*. Teil I. Vff. finden, daß *Cevadin* schwach rechts, *Cevin* links dreht, noch stärker in deren o-Mono- und Dinitrobenzoylderiv. Letztere Verbb. beweisen auch, daß in *Cevadin* eine, und in *Cevin* zwei alkoh. OH-Gruppen sind. Die optische Aktivität von *Cevadin* läßt diese Verb. als Beispiel für das V. von optisch inaktiven Basen in Pflanzen ausscheiden, als welches sie von HESS u. WELTZIEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 122; C. 1920. I. 536) angeführt wurde. Die von den genannten Autoren weiterhin zitierten Basen *Kryptopin* und *Aribin* (= *Harman*) enthalten kein a. C-Atom. — Bei der Dest. von *Cevin* über Natronkalk erhielten Vff. eine Base, die sie als *l-Coniin* ansprechen, aber mangels eines Vergleichspräparates nicht genügend identifizieren konnten. Diese Tatsache im Verein mit der Natur des *Cevadins* als tertiärer Base lassen die Aufstellung beistehender Formel für *Cevadin* zu:



Experimentelles. *Cevadin*,  $C_{22}H_{25}O_2N$ .  $[\alpha]_D^{17}$  in A. =  $+12,5^\circ$ , in Pyridin =  $+6,38^\circ$ , in Aceton =  $+1,25^\circ$ . Durch langsames Zugeben von o-Nitrobenzoylchlorid zu einer Suspension in verd. wss. KOH entsteht o-Nitrobenzoylcevadine,  $C_{29}H_{32}O_{12}N_2$ . Schwachgelbe Krystalle, Dunkeln bei  $220^\circ$ , F.  $236^\circ$  (Zers.).  $[\alpha]_D^{17}$  in A. =  $-37,5^\circ$ . Zur Hydrolyse des *Cevadins* nach FREUND und SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 800; C. 99. I. 800) konnte Veratrin des Handels verwendet werden. Es wurde über die K-Verb. *Cevin* in farblosen Prismen und aus W. + etwas A. als Prod. der Zus.  $C_{27}H_{43}O_8N$ ,  $3,5 H_2O$  erhalten.  $[\alpha]_D^{17}$  in  $CH_3OH$  =  $-15,36^\circ$ , in A. =  $-17,52^\circ$ , in Aceton =  $-30,8^\circ$ . Verss. zur Methylierung verliefen unbefriedigend. — *Di-o-nitrobenzoylcevin*,  $C_{41}H_{49}O_{14}N_3$ . Nach SCHOTTENBAUMANN. Aus A. + etwas Eg. ausgefällt mit sehr verd.  $NH_3$ . Gelbes Pulver, F.  $175^\circ$  nach Erweichen bei  $160^\circ$ . Ll. in A. oder Ä.  $[\alpha]_D^{17}$  in A. =  $-54,7^\circ$ . — Behandlung von *Cevadin* und *Cevin* mit  $HNO_3$  gab den charakteristischen Geruch des *Coniins*, die Base selbst nur in ganz geringer Menge. Dest. von *Cevin* mit einem großen Überschuß von Natronkalk im  $H_2$ -Strom lieferte nicht ganz 1 g *l-Coniin*, Kp.  $168-170^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15}$  =  $-15,08^\circ$ . Gibt die Farbenrk. des *Coniins*; Pikrat, F.  $74^\circ$ , l. in Ä.; Platinchlorid,  $C_8H_{17}N, H_2PtCl_6$ , F.  $173-174^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 121. 1571—77. Aug. [15/4.] 1922. Univ. of St. Andrews.)

BEHRLE.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über die Saponine*. VIII. Mitteilung. Die Saponine aus den Blättern von *Aralia montana* Bl. (Galakturonoidsaponine, ihre Mg- und Ca-Salze.) (VII. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1054; C. 1922. I. 1199.) 2 Proben des Blatt- u. Stengelpulvers der *Aralia montana* Bl., aus Java stammend, gelangten nach verschiedenen Extraktionsmethoden zur genauem Unters. Im PAE-Auszug wurde neben einer Spur Alkaloid und viel Chlorophyll *Myricylalkohol* nachgewiesen. Bei der Extraktion mit 95% ig.  $CH_3OH$  mit nachfolgender Dialyse und

Eindampfen mit MgO wurden nicht alle Saponine ausgezogen, sondern es mußten deren Salze noch mit 50%ig. A. herausgeholt werden. Es wurden 3 Saponine in einer Menge von zusammen 1,6% erhalten, die zu derjenigen Gruppe gehören, die nicht von n. Bleiacetat, wohl aber von Bleiessig ausgefällt wird: 1. dem MgO-Gemisch mit CH<sub>3</sub>OH entziehbare Anteile, 2. dem MgO-Gemisch nicht mit CH<sub>3</sub>OH, jedoch mit 50%ig. A. entziehbare Stoffe, 3. nach Entfernung von 1. und 2. mit 50% A. aus dem Blattpulver ausziehbar (enthält das Mg-Salz von 1.). Die Saponine geben die violette H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Rk. der gewöhnlichen Saponine, haben hämolytische Wrkg. und sind für Fische giftig, das Mg-Salz ca. 3 mal so stark wie das freie Saponin. — Bei der zweiten Darst. wurden infolge Extraktion mit 50%ig. A. 1. und 2. in einer Fraktion erhalten. Hydrolyse mit sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ließ die Spaltung noch nicht zu Ende gehen, was erst durch 5%ig. sd. HCl in 45%ig. A. (3 Stdn.) bewirkt wurde. Alle 3 Fraktionen ergaben dieselben Prodd, da sie ja dieselben Saponine bzw. deren Mg- und Ca-Salze enthalten. Quantitative Best. lieferte 4,8% W., 1,8% Asche, 1,8% Säure (fast nur *d*-Galakturonsäure), 13,3% Pentose (fast nur *l*-Arabinose), 2,1% Methylpentosen, 16,15% Hexosen (außer *d*-Galaktose, fast nur *d*-Glucose), 2% *d*-Galaktose, 50% Sapogenine, zusammen 91,95%. Andere Saccharide und Säuren liegen nicht vor.

Aus dem Sapogeningemisch konnte beim Behandeln mit A., dann alkoh. KOH und Ansäuern mit HCl weißes *Araligenin*, C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>(OH)(COOH), vom F. 275° aus A. isoliert werden. Mol.-Gew. 402,  $[\alpha]_D^{16}$  in Pyridin + A. = +71°. Krystallisiert aus viel A. mit wechselndem Krystallwasser und A.-Gehalt mit FF. 301°, 311° und 273—274°. Ist sublimierbar, gibt die LIEBERMANNSCHE Cholestolrk. w. in Ä., Bzl., Chlf., Isobutylalkohol, CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Essigester, Aceton; unl. in PAe., l. in h. Eg., A. u. CH<sub>3</sub>OH; ll. in Pyridin. — *K-Salz*, C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>O<sub>3</sub>K, 2H<sub>2</sub>O. Feine Nadelchen, schm. nicht bei 330°. — *Methylester*, C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>. F. 180°. Wird mit 10%ig. KOH in 50%ig. A. in 2 Stdn. nicht verseift infolge sterischer Hinderung, letztere liegt auch vor bei der Unmöglichkeit, Araligenin mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid zu acetylieren. — *Monoacetylalaraligeninmethylester*, C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>O(OCH<sub>3</sub>)(COOCH<sub>3</sub>), F. 217—218° aus CH<sub>3</sub>OH. — Zinkstaubdest. im H<sub>2</sub>-Strom spaltet das Araligenin wohl nach der Gleichung: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>(OH)(COOH) = [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>5</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, wobei außer CO<sub>2</sub> und W. die entstandenen Terpenkohlenwasserstoffe in einen mit Wasserdampf flüchtigen (lichtgelbes dünnes Öl) und einer nichtflüchtigen (geruchlose braune M.) Anteil zerfielen. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil ergab bei der Analyse die Zus. [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sub>n</sub>. Eine Übersicht der Farbenrkk. beider Anteile ist in einer Tabelle gegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3041—69. 14/10. [29/6.] 1922. Utrecht [Holland.]) BE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberg, *Strophanthin*. I. *Strophanthidin*. Im Gegensatz zu den bisherigen Forschern fanden Vf., daß Strophanthidin (aus *Strophanthus Kombe*) im Vakuum bei 110° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ohne Schwierigkeit zu konstantem Gewicht gebracht werden kann und dabei für die Formel C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> nur 1/2 Mol. W. verliert. Diese Formel wurde durch Analyse des p-Brombenzoesäureesters bestätigt. Mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Pd wurde ein Dihydroprod. gewonnen; obwohl die Red. lange Zeit und verhältnismäßig viel Pd erfordert, dürfte sie doch durch Aufhebung einer Doppelbindung erfolgen, nicht durch Red. der CO-Gruppe, da das hydrierte Prod. nur ein Monobenzoylderiv. liefert. Die CO-Gruppe, allem Anschein nach von Ketoncharakter, wurde definitiv erwiesen durch Darst. des Oxims und mehrerer Hydrazone. *Isostrophanthidin* [*Isocymarigenin* von WINDAUS und HERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 979; C. 1915. II. 227), *Strophanthidinsäurelacton* von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2069; C. 1900. II. 535)] hat gleichfalls wasserfrei die Zus. C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>.

Experimentelles. *Strophanthidin*, C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O, F. je nach Art des Erhitzens 171—175°, gelegentlich auch erst ca. 230° (Zers.),  $[\alpha]_D^{25}$  = +43,1° (in

$\text{CH}_4\text{O}$ ,  $c = 2,796$ ). — *Benzoessäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +47,8^\circ$  (in Aceton,  $c = 1,067$ ), ll. in Chlf. und Aceton, wl. in  $\text{CH}_4\text{O}$  und A., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  orangerot, später braunorange. — *p-Brombenzoessäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wl., wasserfrei bei  $110^\circ$  im Vakuum, dann F.  $222-224^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +42,0^\circ$  (in Aceton,  $c = 1,094$ ). — *Oxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}$ , kleine Prismen aus A., F.  $270-275^\circ$  (langsame Zers.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +71,3^\circ$  (in Pyridin,  $c = 1,009$ ), ll. in Pyridin, weniger l. in A. und Essigsäure, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb, dann orange bis rot. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gut ausgebildete Prismen aus  $95\%$ ig. A., Sintern ca.  $175^\circ$ , F.  $230-232^\circ$  (Gasblasen),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5,0^\circ$  (in Chlf.,  $c = 1$ ), ll. in Chlf., Aceton u. A., wl. in Ä. und Bzl., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grünlichgelb, dann braun bis rot, schließlich purpurn. — *Bromphenylhydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{Br} \cdot 1\frac{1}{2}\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , bei Krystallisieren des in Essigsäurelsg. hergestellten, diese Säure enthaltenden Prod. aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , derbe, spitze Prismen, Erweichen bei  $180-185^\circ$ , völlig geschm. bei  $200^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +105,5^\circ$  (in Chlf.,  $c = 1,004$ ), ll. in A. und Chlf., weniger ll. in Chlf. und Ä., swl. in Bzl., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hellbraun, dann rot, purpurn, schließlich grün.

*Dihydrostrophanthidin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , rhombische Prismen, F.  $100-113^\circ$  (Schäumen und wieder fest, dann F.  $145-147^\circ$  unter Schäumen oder nur Sintern bei dieser Temp. und dann F. ca.  $190-195^\circ$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +34,85^\circ$  (in  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ ,  $c = 1,004$ ), ll. in A., Aceton, Essigsäure, weniger ll. in Chlf., h. W. und h. Bzl., w. in Ä., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rotorange, heller, klarer und beständiger als bei Strophanthidin. *Wasserfrei* schon im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Zimmertemp., dann F.  $190-195^\circ$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , nach längerem Kochen einer wss. Lsg., Rhomben, F.  $145-147^\circ$  unter Schäumen, wieder fest; bei langsamem Erhitzen erst nur Sintern, dann F.  $190-195^\circ$ . — *Benzoessäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7$ , kleine Prismen aus  $85\%$ ig. A., F.  $225$  bis  $227^\circ$  (Zers.), l. in Chlf. und Essigsäure, weniger in A. und Bzl. — *Isostrophanthidin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +36,2^\circ$  (in  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ ,  $c = 0,705$ ). — *Benzoessäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7$ , Rosetten aus mkr. Blättchen (aus A.), F. bei raschem Erhitzen nach Sintern ca.  $270^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +38,0^\circ$  (in Chlf.,  $c = 1,002$ ), l. in Chlf. und Aceton, weniger l. in Essigsäure, swl. in A. (Journ. Biol. Chem. 54. 253-61. Oktober [27/7.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Geoffrey Saunders Currey, *Über den Farbstoff der Pelargonie (Pelargonium zonale)*. Das von anderer Seite bei Pelargonien nachgewiesene *Pelargonin* findet Vf. in den Blumenblättern als Oxoniumsalz in etwa  $6\%$  des Trockengewichts. Nach dem Verf. von WILLSTÄTTER und BOLTON isolierte er den Farbstoff in haarfeinen roten Nadeln, die sich gegenüber Amylalkohol wie ein n. Diglucosid verhalten, F.  $173^\circ$ , swl. in  $1-2\%$ ig. k. HCl-Lsg., in W. swl. zu orangeroter Lsg., die schnell durch hydrolytische Dissoziation in Violett übergeht und nach B. einer Pseudobase farblos wird; wl. in k.  $\text{CH}_3\text{O}$ , ll. in Wärme mit roter Farbe und grüner Fluoreszenz, swl. in A. Das Anthocyaninchlorid gibt, mit  $96\%$ ig. A. gekocht, kleine Krystalle von basischem Chlorid. Das Salz des Farbstoffs gibt im Gegensatz zu Cyaninchlorid mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung, mit Bleiacetat violetten Nd., ebenso mit Na-Acetat oder  $\text{CaCO}_3$ . Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH oder  $\text{NH}_3$  erhält man violette Färbung, über grünlichrot in gelb übergehend. Mit  $\text{NaHSO}_3$  Entfärbung, durch Säuren wird die Farbe wieder hergestellt, warme FEHLINGSche Lsg. wird leicht reduziert. Abgesehen von der Krystallform fand Vf. völlige Analogie zum Pelargoninchlorid von WILLSTÄTTER und BOLTON. Auch das Anthocyanidinchlorid wurde vom Vf. identifiziert. (Journ. Chem. Soc. London 121. 319-23. März 1922. [10/10. 1921]) LEWIN.

Edwin Joseph Cohn, *Physikalisch-chemische Studien an Proteinen. I. Die Löslichkeit einiger Proteine bei ihren isoelektrischen Punkten*. Aus theoretischen Betrachtungen über die Dissoziation amphoterer Stoffe folgt, daß die Löslichkeit reiner Eiweißstoffe bei ihrem isoelektrischen Punkt sich zusammensetzt aus der

Konz. der undissoziierten Proteinmoleküle, derjenigen der Proteinanionen und Kationen und unabhängig ist von der Menge des ungel. Eiweißstoffes. Diese Schlußfolgerung wird durch die Unterss. des Vf. an sorgfältig gereinigtem *Casein*, *Serumglobulin* und *Tuberin* bestätigt. Die Löslichkeit eines Proteins bei seinem isoelektrischen Punkt kann also als eine physikalisch-chemische Konstante betrachtet werden und zur Erkennung der Reinheit und zur Identifizierung eines Proteins dienen. — Die Eiweißstoffe wurden zunächst in die  $\text{NH}_4^-$  bzw.  $\text{Na}^+$ -Salze übergeführt, dann durch Zufügen von 0,1-n.  $\text{HCl}$  bis zum isoelektrischen Punkt unter starkem Rühren ausgefällt und durch Dekantieren solange gewaschen, bis die Waschwässer  $\text{Cl}^-$ -frei waren und einen konstanten N-Gehalt aufwiesen. Die so gewonnenen Ndd. wurden nicht mit A. und Ä. gewaschen, da sie sonst nicht vollständig von W. benetzt werden. Diese Methode eignet sich auch zur Trennung verschiedener Proteine, wenn sie nicht nahezu die gleiche Löslichkeit und den gleichen isoelektrischen Punkt besitzen. — Zur Herst. der gesätt. Lsgg. dienen eigens für diesen Zweck konstruierte Schüttelmaschinen, bei denen ein Schäumen der Fl. vermieden wurde. Bei  $25^\circ$  betrug die Löslichkeit von *Serumglobulin* (Pseudo-) 0,07 g pro Liter, die von *Tuberin* 0,1 g und die von *Casein* 0,11 g. Zu diesen Bestst. dürfen keine Glasgefäße aus weichem Glas benutzt werden, da sie genügend  $\text{Na}^+$ -Ionen abgeben, um die Löslichkeit der Proteine deutlich zu erhöhen. (Journ. Gen. Physiol. 4. 697—722. 20/7. [23/5.] 1922. Boston, Harvard Med. School.) OHLE.

H. Steudel und E. Peiser, *Über Nucleinsäure-Eiweißverbindungen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 120. III. 925; C. 1922. III. 925.) Beim Zusammenbringen äquimolekularer wss. Lsgg. von Clupeinsulfat und sec. guanylsaurem Na entsteht ein pulveriger, weißer Nd. von *guanylsaurem Clupein*, welcher mit W. und A. gewaschen und getrocknet wird. N 23,74%, P 4,56%. *Hefenucleinsaures Clupein* entsteht in analoger Weise als ölige Fällung, die sich bei Zerreiben mit A. zu einem Pulver verwandeln läßt. N 20,75%, P 5,69%. — *Eosinclupein*, ziegelroter, pulveriger Nd., unl. in W., N 11,32%, Br 29,52%. Der aus den Analysen hervorgehende Gehalt an Clupein stimmt befriedigend mit den Werten, welche sich bei Annahme der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{P}$  für Guanylsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_4$  für Eosin und  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_{21}\text{N}_{13}\text{P}_8$  für Hefenucleinsäure berechnet. Das auf Grund dieser Berechnungen sich ergebende Mol.-Gew. von Clupein steht in Übereinstimmung mit der auf Grund anderer Überlegungen gewonnenen Anschauung, wonach in diesem Protamin ein *Diarginylalanin*, bzw. -prolin oder -serin vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 298—306. 6/10. [28/7.] 1922. Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. E. Sheppard, S. S. Sweet und Anber J. Benedict, *Elastizität gereinigter Gelatinegallerte als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration*. (Vgl. SHEPPARD u. SWEET, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 539; C. 1921. I. 1001.) Der Reinigungsprozeß der *Gelatine* vollzog sich in 2 Stadien. Zur Entfernung der Asche bis zu 0,2—0,1% wird die Gallerte mit  $\text{Au}$ -Anode und  $\text{Ag}$ -Kathode während ca. 2 Wochen elektrolysiert, dann (ca. 8—10% Konz.) entfernt, geschmolzen und mit dem gleichen Vol. Aceton gefällt, was den Aschegehalt weiter vermindert und auch den größten Teil der Hydrolyseprodd. entfernt. Es resultiert eine isoelektrische *Gelatine* ( $\text{pH} = 4,8$ ) von 0,015% Asche, die zu 70% aus  $\text{SiO}_2$ , daneben aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bestand. — Ausgenommen bei sehr hohen und sehr niederen ( $> 2$  und  $< 11$ ) Werten von  $\text{pH}$  ändert sich die Steifheit der *Gelatinegallerte* nicht sehr schnell, das Maximum liegt bei  $\text{pH} = 7$  bis  $\text{pH} = 9$ . Zusätze an  $\text{Al}$ -Salzen, entsprechend 0,01—0,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bezogen auf trockene *Gelatine*, erhöhen die Steifheit beträchtlich. Die Beziehung der Elastizität  $E$  und der Viscosität  $\eta$  zur Relaxationszeit  $\theta$  nach MAXWELLS Gleichung  $E = \eta/\theta$  in bezug auf die Kurvengestaltung im isoelektrischen Punkt wird erörtert, und Ausführungen über POISSONS

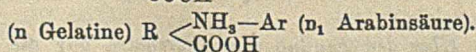
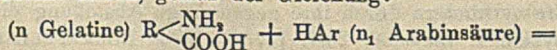
Beziehung  $\left(\mu = \frac{\Delta D}{l} : \frac{\Delta l}{D}\right)$  für Gelatinegallerten in der oben zitierten Arbeit und in FREUNDLICHs „Capillarchemie“ richtig gestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1857—66. Sept. 1922. [14/12. 1921.] Rochester [New York], Lab. der EASTMAN Kodak Co.)

BEHRLE.

F. W. Tiebackx, *Einiges über die kolloide Arabinsäure und Arabinsäure plus Gelatine*. In Fortsetzung der früheren Unters. (vgl. Pharm. Weekblad 59. 574; C. 1922. III. 435) wurde mittels Potentialmessung und Best. der Leitfähigkeit gefunden, daß bei Zusatz von Säure zu Arabinsäure H-Ionen verschwinden, mehr als sich durch Zurückdrängung der Dissoziation erklärt; bei Zusatz von HCl verschwinden auch Cl-Ionen, doch weniger als H-Ionen. — Bei Zusatz von HCl wird der *osmotische Druck von Arabinsäure* erniedrigt, wobei neben der Zurückdrängung der Dissoziation wahrscheinlich Assoziation der Arabinsäuremoleküle stattfindet. Eine verd. Lsg. hat unter Umständen einen relativ kleineren osmotischen Druck als eine konz., was sich auch in der Gefrierpunktsbest. ausdrückt.

Während eine ähnliche Erscheinung bei Seifenlsgg. von MC BAIN, LAING und TITLEY (Journ. Chem. Soc. London 115. 1279; C. 1920. I. 598) auf die „ionische Micelle“ zurückgeführt wird, kann bei Arabinsäure und ihren Salzen nur das Eintreten von Polymerisation hierfür in Frage kommen. — Bei Zusatz von A. zu wss. Arabinsäurelsg. entsteht eine milchige Fl., die Arabinsäure als lyophobes Kolloid enthält. Der *isoelektrische Punkt* einer 2%ig. Arabinsäurelsg. wurde an Ausflockungsverh. bei  $2 \cdot 10^{-3}$  HCl gefunden. — *Viscositätsmessungen* von Arabinsäurelsgg. bei Zusatz verschiedener Elektrolyte ergaben, daß das H<sup>+</sup> die Viscosität am meisten, dann das dreiwertige, dann das zweiwertige, dann das einwertige Kation vermindert. Auch dies spricht dafür, daß HCl Polymerisation bewirkt; KOH erhöht die Viscosität.

Eine Lsg. von *Gelatine* zeigte, wie auch PAULI beobachtet hat, ein Minimum der Viscosität beim isoelektrischen Punkt; das Verh. von Gelatine + Arabinsäure (mit 1% Asche) erwies sich hierbei als linear, so daß beide Kolloide aufeinander nicht einwirken. — Der *Ausflockungsvorgang* von Gelatine und Gummi bzw. Arabinsäure durch Säure läßt sich graphisch darstellen. Setzt man den Ausflockungsgrad als Ordinate, die Stärke der Säure als Abszisse, so sieht man bei gleichbleibendem Gelatinegehalte und varrierender Gummikonz. die Ausflockungszone sich stark verbreitern, während umgekehrt bei gleichbleibender Konz. des Gummi und varrierender Konz. der Gelatine dies nur in geringem Maße der Fall ist. Wird hierbei Gummi durch Arabinsäure-„MERCCK“ ersetzt, so genügen äußerst geringe Spuren Säure zur Ausflockung; war diese Arabinsäure dann noch weiter von Asche befreit, so erfolgt bereits Ausflockung ohne Säurezusatz. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade verschwinden die Flocken, erscheinen aber nach Erkalten oder bei Zusatz von Säure wieder. Bei ungefähr gleichen Gewichtsteilen Arabinsäure und Gelatine ist die Ausflockung quantitativ am größten; Übermaß des einen Komponenten (2:1) schlägt den andern quantitativ nieder. Der *Chemismus der Ausflockung* kann wie folgt erklärt werden. Beim isoelektrischen Punkt ( $p_H = 4$ ) kann sich Gelatinearabinat bilden, gemäß der Gleichung:



Da die Kerne ( $n$  Gelatine) und ( $n$  Arabinsäure) durch geringe Einflüsse großen Änderungen unterworfen sind, ist eine wechselnde Zus. des Ausgeflockten begreiflich. Starke Säure zerlegt das Ausgeflockte in Gelatinechlorid und Arabinsäure, KOH bildet K-Gelatinat und K-Arabinat. Durch Salzzusatz wird die Dissoziation

der Arabinsäure schließlich so verringert, daß die  $[H]$  nicht mehr ausreicht, das Gelatinearabinat zu bilden. (Pharm. Weekblad 59. 1014—29. 7/10. 1056—63. 21/10. 1922.) GROSZFELD.

**David I. Hitchcock**, *Die Verbindung der Gelatine mit Salzsäure*. Die früheren Resultate von J. LOEB (Journ. Gen. Physiol. 3. 85; C. 1921. I. 251) werden bestätigt. Zwischen  $p_H$  1 und 2 bindet 1 g Gelatine bei verschiedenen HCl-Konz. die gleiche HCl-Menge, nämlich ca. 0,00092 Mol. (Journ. Gen. Physiol. 4. 733—39. 20/7. [12/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

**Jacques Loeb**, *Die Ursache der elektrischen Aufladung isoelektrischer Proteine durch tri- und tetravalente Ionen*. Aus früheren Verss. über die anormale Osmose (Journ. Gen. Physiol. 4. 463; C. 1922. I. 1389) wurde der Schluß gezogen, daß Salze mit 3wertigen Kationen, z. B.  $LaCl_3$ , isoelektrischer Gelatine eine positive Ladung verleihen, während Salze mit 4wertigen Anionen wie  $Na_4Fe(CN)_6$  sie negativ aufladen. Direkte Potentialmessungen haben nun ergeben, daß  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $LiCl$  und  $Na_2SO_4$  keinen derartigen Einfluß auf isoelektrische Gelatine ausüben. Die oben genannten Salze mit mehrwertigen Ionen wirken dagegen ähnlich wie Säuren bezw. wie Basen. Steigende Mengen von  $LaCl_3$  verursachen zunächst ein Ansteigen der Ladung, bis das Maximum derselben bei einer Konz. von  $\frac{1}{8000}$  Mol.  $LaCl_3$  pro Liter erreicht. Jenseits dieses Punktes beginnt die Ladung wieder abzunehmen. Analog verhält sich  $Na_4Fe(CN)_6$ , das in einer Konz. von  $\frac{1}{4000}$  Mol. die maximale negative Ladung der Gelatine hervorruft. Diese Ionisierung der isoelektrischen Gelatine beruht augenscheinlich auf der B. von komplexen Proteinionen. Im ersten Fall nimmt Vf. das komplexe Kation *Gelatine-La*, im anderen das komplexe Anion *Gelatine-Fe(CN)<sub>6</sub>* an. In entsprechender Weise beeinflussen diese beiden Salze auch den osmotischen Druck von Lsgg. isoelektrischer Gelatine. Die Maxima liegen bei einer Konz. von  $\frac{1}{2048}$  Mol.  $LaCl_3$  bezw.  $\frac{1}{4000}$  Mol.  $Na_4Fe(CN)_6$ . Die Salze 1- und 2wertiger Ionen sind in dieser Hinsicht wiederum wirkungslos. — Bei  $p_H$  3,0 hat  $LaCl_3$  nur einen geringen depressiven Effekt auf die Potentialdifferenz, der in quantitativer Beziehung identisch ist mit der Wrkg. von  $CaCl_2$  und  $NaCl$  bei gleicher Cl<sup>-</sup>-Konz. und daher lediglich auf der depressiven Wrkg. der Cl<sup>-</sup>-Ionen beruht. (Journ. Gen. Physiol. 4. 741—57. 20/7. [4/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

**Jacques Loeb**, *Der ionisierende Einfluß von Salzen 3- und 4wertiger Ionen auf kristallisiertes Eialbumin beim isoelektrischen Punkt*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 741; vorst. Ref.) Bekanntlich vermögen Säuren und Basen in geringer Konz. die *Hitzekoagulation von isoelektrischem kristallisiertem Eialbumin* aufzuheben, während ein großer Überschuß von HCl infolge der depressiven Wrkg. der Cl<sup>-</sup>-Ionen wiederum wirkungslos ist. Das gleiche Phänomen beobachtet man, wenn an Stelle der Säure oder des Alkalis ein Salz mit 3- oder 4wertigem Ion wie  $LaCl_3$  oder  $Na_4Fe(CN)_6$  angewendet wird, und zwar genügt eine Konz. von  $\frac{1}{50000}$  Mol. für beide Salze. Bei einer Konz. von  $\frac{1}{20}$  Mol. wird  $LaCl_3$  wieder wirkungslos und  $Na_4Fe(CN)_6$  bei  $\frac{6}{80}$  Mol.;  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $Na_2SO_4$  u.  $NaCl$  verhalten sich different. — Diese Verhinderung der Gerinnung ist auf die Ionisierung des Eialbumins infolge B. von komplexen Proteinionen zurückzuführen. Die elektrischen Ladungen der Albuminaggregate verhindern durch ihre gegenseitige Abstoßung die Ausflockung. (Journ. Gen. Physiol. 4. 759—68. 20/7. [17/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

**Jacques Loeb**, *Über den Einfluß von Aggregaten auf die Membranpotentiale und den osmotischen Druck von Proteinlösungen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 97; C. 1922. I. 576.) Vf. bestätigt durch neue Verss., daß die Potentialdifferenzen, die sich zwischen W. und *Gelatinelgg.* bezw. -suspensionen einstellen, sowohl von den gel., als auch von den suspendierten Anteilen herrühren, während der osmotische



Druck nur von den gel. Gelatinemolekülen bestimmt wird. Die suspendierten Teilchen sind ohne Einfluß auf den osmotischen Druck; bei ihnen äußern sich die osmotischen Kräfte in einer Erhöhung des Kohäsionsdruckes. (Journ. Gen. Physiol. 4. 769—76. 20/7. [25/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

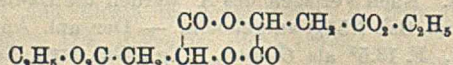
## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

**Marietta Eichelberger**, *Der Kohlenhydratgehalt der Schiffsbohne*. (Vgl. PETERSON u. CHURCHILL, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1180; C. 1921. III. 1430.) Vf. hat ähnliche Ergebnisse erhalten wie die beiden vorgenannten Autoren. — Vf. fand keinen Gehalt an Galaktanen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1407—8. Juni [20/3.] 1922. Lexington, Kentucky, Univ.) SONN.

**Marc Bridel und Marie Braecke**, *Über die Gegenwart von Aucubin und Saccharose in den Samen von Rhinanthus Crista-Galli L.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1403; C. 1922. III. 278.) Wie in den Samen von Melampyrum arvense, lassen sich in denen des Rhinanthus Rohrzucker und Aucubin nachweisen; das Kohlenhydrat wurde kristallisiert erhalten. Das von LUDWIG aus den Rhinanthussamen isolierte *Rhinanthin* ist demnach mit dem Aucubin identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 532—34. 2/10. 1922.) SCHMIDT.

**Hartwig Franzen und Rudolf Ostertag**, *Über die Nichtexistenz der Crassulaceen-Äpfelsäure*. Die Säure von ABERSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1432; C. 98. II. 274) unterscheidet sich von gewöhnlicher Äpfelsäure im wesentlichen dadurch, daß sie ebensowenig wie ihr saures  $\text{NH}_4$ - und Ca-Salz zur Krystallisation zu bringen ist; in einigen Fällen zeigt sie auch ein der gewöhnlichen Äpfelsäure entgegengesetztes Drehungsvermögen. Die Vf. erhielten aus dem Preßsaft der Blätter von *Echeveria secunda glauca* durch A. einen Nd. von den Eigenschaften des crassulaceenäpfelsauren Ca, fanden jedoch, daß er beträchtliche Mengen  $\text{H}_2\text{PO}_4$  enthält und in wss. Lsg. mit verschiedenen Reagenzien ganz andere Fällungserscheinungen als äpfelsaures Ca gibt. Beim Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Extrahieren mit Ä. und Eindampfen bei  $60^\circ$  im Vakuum hinterblieb die Säure als nicht krystallisierender Sirup, während Äpfelsäure unter diesen Bedingungen sofort erstarrt. Dieselben Eigenschaften besitzt die nach ABERSON über das Bleisalz isolierte Säure, während analog aus Vogelbeersaft dargestellte Säure stets krystallisierte. Die von WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2721. 2849; C. 99. II. 904. 1088) vermutete Anhydrid-B. ist also nicht die Ursache der Eigenschaften der Crassulaceen-äpfelsäure, zumal die Anhydrierung auch bei  $100^\circ$  noch langsam verläuft. Bei der Fraktionierung der veresterten Crassulaceenäpfelsäure unter 11—12 mm ergab sich, daß sie nicht einheitlich ist. Neben viel Äpfelsäureester findet sich *Bernsteinsäureester*, nachgewiesen als *Benzylidenbernsteinsäuredihydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ , F. 233—234°, wahrscheinlich *Citronensäureester* (klebriges Hydrazid) und in bedeutender Menge ein Ester vom  $\text{Kp}_{41}$  176—180°. 1 g dieses Esters gab 0,97 g *Äpfelsäuredihydrazid*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ , F. 178—179°, F. der Benzylidenverb. 163—164°. Vermutlich handelt es sich um *Malyläpfelsäureester* oder wahrscheinlicher *Malyläpfelsäureanhydridester* (vgl. neben-



stehende Formel). Das V. von Malyläpfelsäureanhydrid in *Echeveria* ist biochemisch interessant,

da ein Fall von Entsäuerung ohne Basen vorzuliegen scheint. Seine Anwesenheit bedingt die Eigenschaften der Crassulaceenäpfelsäure, denn beim Eindunsten einer mit wenig Äpfelsäureanhydrid versetzten wss. Äpfelsäurelsg. im Vakuumexsiccator hinterbleibt ein klarer Sirup von dem Verh. der Crassulaceenäpfelsäure, deren

Nichtexistenz damit nach Ansicht der Vff. bewiesen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2995—3001. 14/10. [23/6.] 1922. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) RICHTER.

**Hartwig Franzen** und **Rudolf Ostertag**, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen*. XXI. Mitteilung. *Über die Nichtexistenz der Crassulaceenäpfelsäure*. (XX. vgl. FRANZEN und HELWERT, Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 46; C. 1922. III. 1352). Der Inhalt deckt sich mit dem des vorstehenden Referats. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 263—97. 6/10. [26/7.] 1922. Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) GUGGENHEIM.

**Edmund O. von Lippmann**, *Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen*. Aus den Blütenständen einiger mehr als mannshoher Fingerhutpflanzen fielen während eines ungewöhnlich heißen Sommers Nektartropfen zu Boden, die aus konz. Lsgg. von fast reinem *Rohrzucker* bestanden. — Die Extraktion von auf Wildhafer gefundenem Mutterkorn mit starkem A. lieferte viel *Trehalose* (Hydrat F. 103°, Anhydrid F. 203°,  $[\alpha]_D^{20}$  in W. = 195,85°) neben sehr wenig Traubenzucker und Mannit. — Dem Stamm eines durch Rauchgase beschädigten, dem Absterben nahen Quittenbaumes entquoll ein Gummi, der bei der Hydrolyse *inaktive Galaktose*, aus A. weiße Krystalle, F. 163°, lieferte. — Vogelbeeren führen wohl, je nach Varietät und Reifezustand, verschiedene Arten verschiedener Säuren; Vf. fand in einem Falle neben der Hauptmenge von *Äpfelsäure* doch auch größere Anteile an *Citronensäure*, *Weinsäure* und am wenigsten von *Bernsteinsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3038—41. 14/10. [6/9.] 1922.) BEHRLE.

**Fritz Knoll**, *Fettes Öl aus den Blütenepidermen der Cyripedilinae*. Der fette, politurähnliche Glanz des Labellums von *Paphiopedilum insigne* und *Cyripedium calceolus* wird nach mikrochemischen u. physikalischen Rkk. durch Ausscheidung von fettem Öl („fl. Wachs“) auf der Oberfläche der Blütenepidermis bedingt. Dieser Überzug bildet eine für Insekten kaum überwindbare Gleitzone. (Oest. botan. Ztschr. 71. 120—29. 1922; Ber. ges. Physiol. 14. 488. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

**E. Raymond**, *Über die Fettsäuren des Rüböles*. Zur Unters. kam ein hindostanisches Rüböl von der Jodzahl 106, einem mittleren Mol.-Gew. 312,8 u. einer Acetylzahl 0, das wesentlich mehr Linolsäure und Linolensäure als das europäische enthält. — Das Öl wurde verseift, 6 kg Fettsäuren im Vakuum 5 Mal rektifiziert u. folgende Fraktionen erhalten: 1. eine feste Säure (50 g), 2. Kp.<sub>14</sub> 220—225° (<sup>3</sup>/<sub>4</sub> l), 3. Kp.<sub>14</sub> 225—227° (<sup>3</sup>/<sub>4</sub> l), 4. Kp.<sub>14</sub> 227—240° (400 ccm), 5. Kp. über 240° (<sup>3</sup>/<sub>2</sub> l). Die letzte Fraktion, vorwiegend *Erucasäure*, wurde nicht weiter untersucht. Fraktion 1 bestand aus *Palmitinsäure*. — Aus Fraktion 3 krystallisierte *Stearinsäure* aus. Die Jodzahl der Fraktion war 150°, das mittlere Mol.-Gew. 280. — 2 g ergaben mit Br in Ä.-Eg.-Gemisch nur wenig *Hexabromid*; 2,48 g in P.Ae. nur 0,168 g *Tetrabromid* der *Linolsäure*, entsprechend 3,4% Gehalt in der Fraktion. Demzufolge müssen ungesättigte Säuren, die 1. Bromverb. liefern, anwesend sein. — Die Ba-Salze waren fast völlig in Bzl. 1., Ölsäure also nicht vorhanden, der unl. Rest der Ba-Salze ergab *Stearinsäure* (6—7% der Fraktion). Der ungesättigte Anteil besteht daher wahrscheinlich aus  $\beta$ -*Linolensäure* oder den  $\beta, \gamma$ -*Linolensäuren*. — Fraktion 2 stellt ein Gemisch aus Fraktion 1 u. 3 dar. Aus der Fraktion 4 wird zunächst durch Zusatz des doppelten Vol.-A. Eruca- und *Stearinsäure* durch Ausfrieren in der Kältemischung entfernt. Nach Verjagen des A. werden die Ba-Salze mit einem Gemisch von A. (85%) und Bzl. (15%) ausgekocht. — Der unl. Anteil erwies sich nach Mol.-Gew., Jodzahl, F. 13,5° als *Ölsäure*. (Vgl. GRABNER, Seife 7. 167; C. 1921. III. 1273.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 414—19. Mai. [11/3.] 1922.) SIELISCH.

**A. Heiduschka** und **S. Felser**, *Die chemische Zusammensetzung des Erdnußöles*. JAMIESON, BAUGHMAN und BRAUNS (Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 1372; C. 1921. III. 1168) glauben, an der Richtigkeit der von Vff. (Ztschr. f. Unters. Nährgs.- u.

Genußm. 38. 241; C. 1920. I. 654) erhaltenen Werte zweifeln zu sollen. Bei näherem Eingehen darauf hätten aber, wie Vff. dartun, JAMIESON und Mitarbeiter selbst erkennen müssen, daß ihre Annahme unbegründet ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußm. 43. 381—82. 15/6. [25/4.] 1922. Dresden, Techn. Hochschule.) RÜHLE.

K. H. Bauer und K. Herberts, *Untersuchungen über chinesisches Holzöl*. Die  $\alpha$ -Eläostearinsäure des Holzöls vom F. 48° geht als solche, wie als Glycerid, leicht in die isomere Form vom F. 71° über. Durch katalytische Hydrierung zu Stearinsäure u. durch Ozon-Spaltung wird für die  $\alpha$ -Säure die Formel  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  wahrscheinlich. Durch Entbromung ihres Tetra-bromids wurde die  $\beta$ -Säure und nicht Linolsäure erhalten. Entsprechend gibt der Methylester der  $\alpha$ -Säure bei Verseifung  $\beta$ -Säure. Dagegen gibt die Anhydrierung der  $\alpha$ -Säure nach HOLDE u. WILKE (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 289; C. 1922. III. 487) mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der  $\alpha$ -Säure. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 229—32. 19/7. 1922. Stuttgart, Techn. Hochschule.) KANTOROWICZ.

M. F. Showalter und B. H. Carr, *Charakteristische Proteine in Mais von hohem und niederem Proteingehalt*. Die verwendeten Proben sorgfältig gezüchteten Maises enthielten 2,95% N, entsprechend 18,43% Protein, wovon 56,64% l. in 90%ig. A., bzw. 1,29% N entsprechend 8,06% Protein, wovon 27,47% l. in A. — In Mais von hohem N-Gehalt ist beträchtlich mehr Protein als Zein und Globuline — auf Kosten der Amide, des Albumins u. Glutens — enthalten als in dem von niederem N-Gehalt, wobei Zein von 50,28% zu 31,85% im Gesamtprotein variierte. Der Gehalt an Gesamt-N scheint die Beträge der verschiedenen Proteine zu bestimmen. Bei Mais mit viel N war mehr Amino-N im Filtrat der Basen als bei Mais mit wenig N, u. ebenso war die Menge an Diaminosäuren im letzteren Falle ca. doppelt so groß als im letzteren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2019—23. Sept. [15/4.] 1922. Lafayette [Indiana], PURDUE Univ.) BEHRLE.

K. Gorter †, *Über die Muttersubstanz des Indischgelbs*. Das Mangiferin enthält keine freie COOH-Gruppe, die Glykuronsäure ist an ein OH des Euxanthons gebunden und bildet eine geschlossene Kette mit a. C-Atomen. Da die Umwandlung einer offenen Kette mit a. C-Atom in eine geschlossene Kette die Drehung erhöht, war zu erwarten, daß das Mangiferin eine höhere Drehung hat als die Euxanthinsäure. Das wurde bestätigt. Das Mangiferin enthält 2 Phenolhydroxyle und liefert ein Heptacetat. (Bull. du Jardin Botanique de Buitenzorg. 3. Reihe 4. 260—67. April 1922. Sep. v. Vf.) SÜVERN.

St. Jonesco, *Über die Verteilung der Anthocyanidine in den gefärbten Pflanzenteilen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 168. 426; C. 1922. I. 48. 1044.) In den Blütenblättern von Pelargonium and Papaver, in den roten Blättern von Ampelopsis, in den roten Stengeln von Silberbuchweizen und den bräunlichen Blättern von Prunus Pissardi findet man neben dem roten Anthocyanfarbstoff ein bräunliches Pigment, das sich beim Erhitzen mit 20%ig. HCl nicht rot färbt, und ein freies Anthocyanidin. In der Rübe, Gladiolus, Coboea, Canna, der Rose, der Kornblume findet man keine freien Anthocyanidine, sondern einen Anthocyanfarbstoff und dieses in Amylalkohol ll. bräunliche Pigment. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1635—37. 19/6.\* 1922.) SCHMIDT.

A. Goris und P. Costy, *Urease und Harnstoff bei den Pilzen*. (Vgl. GORIS und MASCRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1488; C. 1909. I. 557.) Fast in allen höheren Pilzen läßt sich Urease nachweisen, wo sie nur in geringen Mengen vorhanden ist oder wo sie ganz fehlt, findet sich in wechselnder Menge Harnstoff im Thallus. Zum Nachweis bringt man 0,5—1 g Pilzsubstanz in sterile Gläschen,

fügt 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n. Harnstofflg. hinzu, verschließt mit einem Wattebausch, in dem sich ein Stück feuchtes Lackmuspapier befindet, und läßt bei 37° stehen. Im Verlauf einiger Stdn. ist durch Bläuung des Papiers die Fermentwrkg. nachgewiesen. Fast die ganze Menge der Urease befindet sich im Hymenium. Sie fehlt bei *Amanita*, *Lepiota*, *Lycoperdon*, bei *Pluteus cervinus* Schoeff., *Clitopilus orcella* Bull., *Pax involutus* Batsch., *Marasmius oreades* Bolt., *Coprinus comatus* Tr., *Tricholoma nudum* Bull., *Clistocybe nebularis* Tr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 539 bis 541. 2/10\*. 1922.) SCHMIDT.

A. Bouveyron, *Wirkung von Fällungsmitteln auf das Tuberkulin*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 834; C. 1922. II. 554.) Diejenigen Fällungsmittel, die imstande sind, Tuberkulinlgg. so zu verändern, daß sie ihre Wirksamkeit bei der Cutanrk. verlieren, gehören ausnahmslos zu den Stoffen, welche ganz oder teilweise Albumosen fällen. (C. r. soc. de biologie 87. 236—238. 4/6.\* 1922.) ARON.

Harvey C. Brill, *Eine chemische Untersuchung der Samen von Pangium edule und von Hydnocarpus Alcala*. Es wurden reife u. unreife Samen von *Pangium edule* untersucht. Sie wurden sofort nach Empfang, um eine Zers. des Glucosids *Gynocardin* der Samen durch die *Gynocardase* hintanzuhalten, geschält, getrocknet und gemahlen. In einigen Fällen wurde das Öl durch Ausziehen des Mehles mit PAe. oder durch Auspressen entfernt, außerdem wurde das Mehl mit A. ausgezogen, wobei nur wenig Öl, aber das ganze *Gynocardin* in Lsg. gehen. Man dampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande das Öl mit Ä. u. scheidet aus dem schwarzen gummiartigen Rückstande das *Gynocardin* ab. Mit dem Vorschreiten des Reifens nimmt der Gehalt der Samen an *Gynocardin* ab. Um das Enzym abzutöten, werden die Samen auch 1 Stde. in sd. W. erhitzt. Unreife Nüsse werden gemahlen und zweimal mit h. W. verrieben. Das W. dest. man dann bei vermindertem Drucke ab, verreibt den schwarzen, gummiartigen Rückstand mehrmals mit h. 90%ig. A., dest. den A. ab und zieht den Rückstand jetzt mehrmals mit h. absol. A. aus, bis der alkoh. Auszug auf Zusatz von Ä. keinen Nd. mehr gibt. Dann dampft man den Auszug zur Trockne und behandelt den Rückstand mehrmals mit h. Aceton, um etwa noch vorhandenes Fett zu entfernen; den Rückstand krystallisiert man aus W. um; goldgelbe, haarartige Krystalle, F. 160°. Ausbeute etwa 0,2—0,3% bezogen auf getrocknete unreife Samen. In einem anderen Falle wurden 4 g unreife gemahlene Samen in W. aufgeschlemmt, mit Emulsin bei 39° während 48 Stdn. hydrolysiert und die HCN abdestilliert; gefunden 0,0126% HCN entsprechend 0,156% *Gynocardin*. Vf. fand für *Gynocardin* aus dem Samen *Pangium edule* der Philippinen entsprechend POWER und LEES (Journ. Chem. Soc. London 87. 349; C. 1905. I. 1649) und POWER und BARROWCLIFF (Journ. Chem. Soc. London 87. 884. 896; C. 1905. II. 338. 339) in dem Samen von *Gynocardia odorata* (1) und DE JONG (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 24. 30. 220; C. 1909. I. 1585. 1912. I. 142) in den Blättern von *Pangium edule* (2):

	1.	2.	Vf.
	F. 162—163°	160—161°	160—161°
Spez. Drehung } $[\alpha]_D^{21} = +72,5^{\circ}$	$[\alpha]_D^{23} = +69,7^{\circ}$	$[\alpha]_D^{23} (1,77\%) = +69,7^{\circ}$	$[\alpha]_D^{30} (2,5\%) = +63,2^{\circ}$
Lsg. in Chlf. }	$[\alpha]_D^{28} (16,885\%) = +62,2^{\circ}$		

Diese Werte erweisen die Identität der dreierlei untersuchten Proben *Gynocardin*. *Gynocardin* wird durch Säuren u. Emulsin schwer gespalten. *Gynocardase* wurde aus den Blättern erhalten durch feines Mahlen und Auspressen, Zugabe eines gleichen Raunteiles A. zum Saft und Filtrieren. Der Nd. wird unter W. mit Sand verrieben, durch Tuch filtriert und wieder mit A. niedergeschlagen. Der Nd. war fast schwarz und gummiartig; er spaltet *Amygdalin* u. *Gynocardin*. Dieses ist, da es auch durch Emulsin gespalten wird, ein  $\beta$ -Glycosid, *Gynocardase* sonach ein

$\beta$ -Enzym. Einige Samen enthielten in getrocknetem Zustande reif 21,09%, unreif 24,11% Fett. Einige Kennzahlen des Fettes sind:

	Öl aus		Freie Säuren aus	
	reifen Samen	unreifen Samen	reifen Samen	unreifen Samen
D . . . . .	0,9049	0,9092	0,9013	0,8955
Spez. Drehung in Lsg. von Chlf. . . . .	+4,28	+20,65	+3,49	+4,72
Jodzahl (HANUS) . . . . .	113,1	109,5	113,5	103,0
SZ. (ccm $\frac{1}{10}$ -n) . . . . .	0,52	0,90	36,7	34,2
VZ. . . . .	190,3	188,3	207,8	205,4
Refraktionsindex . . . . .	1,4665 schwach trübe	1,4675	1,4582	1,4595
E. . . . .	bei 2°	fl. bei 8°	trübe bei 18°	—

Die trockenen Samen von *Hydnocarpus Alcalae* enthielten etwa 65,50% Fett, F. 32°, D.<sup>30</sup> 0,9502, spezif. Drehung in Chlf. +49,60°, Jodzahl (HANUS) 93,10, SZ. ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali 3,90, VZ. 188,90, REICHERT-MEISZLSche Zahl 4,43, Refraktionsindex 1,4770. Die freien Säuren des Fettes zeigten F. 59°, D.<sup>30</sup> 0,9342, spezif. Drehung in Chlf. D.<sup>30</sup> 53,65°, Jodzahl (HANUS) 98,6, SZ. ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali 37,4, VZ. 193,0. Mehr als 90% dieser Säuren waren in ihren Eigenschaften wesensgleich mit der Säure, die POWER (l. c.) als *Chaulmoograsäuren* bezeichnet hat; ein sehr geringer Teil ist *Hydnocarpassäure*, wenn diese Säure überhaupt darin vorkommt; der Hauptteil des Restes ist *Palmitinsäure* mit Spuren Ölsäure. *Pangium edule* enthält mehr Ölsäure und weniger Palmitinsäure, u. in geringere Menge vermutlich *Hydnocarpassäure* und *Chaulmoograsäure*. (Philippine Journ. of Science 12. A. 37—46. Januar 1917. [Nov. 1916])

RÜHLE.

G. André, *Über die Filtration von Pflanzensäften*. Um einen Einblick in die Natur der in den Pflanzensäften enthaltenen P- u. N-Verbb. zu gewinnen, untersuchte Vf. den P- u. N-Gehalt gleicher Mengen von *Preßsäften aus Kartoffelknollen* vor und nach ihrer Filtration durch poröse Tonzylinder und Tonzylinder, deren Innenwände mit einer Kollodiumschicht bekleidet waren. Der P wurde als Gesamtphosphor nach dem Eindampfen der Lsg. unter Zusatz von rauchender  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  in den Glührückstand und als Mineralphosphor durch direkten Zusatz von Mg-Mixtur zu den Lsgg. bestimmt. Ferner wurden die gleichen Bestst. in den Preßsäften nach dem Erhitzen auf 100° und dem Absetzen der hierdurch koagulierten Substanzen ausgeführt. Diese Unterss. ergaben folgende Gehalte in je 100 ccm Preßsaft:

	I. Unfiltrierter Preßsaft (g)	II. filtriert durch Tonzylinder (g)	III. durch Kol- lodium (g)	IV. nach dem Erhitzen (g)
P gesamt . . . . .	0,044	0,047	0,019	0,033
P mineral. . . . .	0,027	0,032	0,018	
N gesamt . . . . .	0,385	0,345	0,167	0,171
P mineral. . . . .				
P gesamt . . . . .	0,61	0,68	0,94	0,171
P gesamt . . . . .				
N gesamt . . . . .	0,11	0,13	0,11	0,19

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei dem Durchgang der Preßsäfte durch eine Kollodiummembran die Säfte an P u. N ärmer werden, indem die größeren, mehr in kolloidalem Zustande befindlichen Moleküle der entsprechenden Verbb. auf dem Filter zurückbleiben. Nach dem Erhitzen der Preßsäfte wurde nach dem Absetzen

der koagulierten Substanzen in der klaren Lsg. nahezu die gleiche Menge N gefunden wie in der durch Kolloidum filtrierten Fl. Die Diffusionsfähigkeit der P-Verbb. wurde dagegen durch das Erhitzen viel weniger vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 286—89. 31/7. 1922.)  
BERJU.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**William J. Robbins**, *Kultur abgeschnittener Wurzel- und Sprossenspitzen unter sterilen Bedingungen*. Solche Spitzen zeigten nur ganz geringes Wachstum in kohlenhydratfreien, beträchtliches in Glucose oder Fructose enthaltenden Nährsgg. Die Wurzeln bildeten darin reichlich Nebenwurzeln u. Wurzelhaare. Wiederholte Übertragung der so erhaltenen Wurzelspitzen gab von Generation zu Generation nachlassende Entw. (Botan. gaz. 73. 376—90. 1922; Ber. ges. Physiol. 14. 489. Ref. DÖRRIES.)  
SPIEGEL.

**G. E. Briggs**, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Respiration*. XV. *Die Entwicklung der photosynthetischen Tätigkeit während der Keimung verschiedener Arten von Samen*. (XIII. vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B 91. 249; C. 1920. III. 487.) Bei den Samen solcher Pflanzen, bei denen, wie bei Helianthus, das erste assimilierende Organ auch als Vorratsorgan dient, ist die photosynthetische Tätigkeit bei der Keimung voll entwickelt. Bei Pflanzen, in deren Samen sich ein von dem Vorratsorgan verschiedenes, besonderes photosynthetisches Organ ausbildet (wie bei Phaseolus, Ricinus und Zea), beginnt die photosynthetische Tätigkeit erst einige Zeit nach der Keimung. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 94. 12—19. 1/8. [25/4.] 1922. Cambridge, St. JOHN's College.) ARON.

**G. E. Briggs**, *Experimentelle Untersuchungen über pflanzliche Assimilation und Respiration*. XVI. *Die Charakteristika subnormaler photosynthetischer Tätigkeit infolge Mangels an Nährsalzen*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Wachsen Bohnen (Phaseolus vulg.) in Nährsgg., die an K, Mg, Fe und P arm sind, so ist die photosynthetische Tätigkeit der sich entwickelnden Pflanzen geringer als bei Züchtung auf Nährsgg. mit n. Salzgehalt. Sie ist ferner geringer, wenn es an Licht, Wärme und CO<sub>2</sub> fehlt. Der im Blatte für die Photosynthese maßgebende Faktor soll „die reaktive Chloroplastenoberfläche“ sein, die mit der tatsächlichen Chloroplastenoberfläche nicht unbedingt identisch sein muß. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 94. 20—35. 1/8. [25/4.] 1922. Cambridge, St. JOHN's College.)  
ARON.

**Joseph Bouget**, *Beobachtungen über das Höhenoptimum zur Färbung der Blüten*. Hepatica triloba Chaix, Ramondia pyrenaica Rich., Hormium pyrenaicum L., Allium fallax Don. und eine Reihe anderer Pflanzen kommen in 2 verschiedenen Höhenlagen vor und zeigen entsprechend verschiedene Farbe der Blütenblätter. Vertauscht man den Standort, so bildet sich die dieser Höhe entsprechende Färbung. Bei einer Reihe anderer Pflanzen, wie Allium Sphaenoprasum L., Thalictrum aquilegifolium L., besteht diese Abhängigkeit nicht, vielmehr nimmt die Farbtintensität mit der Höhe des Standortes zu. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1723—24. 26/6\*. 1922.)  
SCHMIDT.

**David Ellis**, *Die innere Struktur der Bakterienzelle*. Durch schwache Färbung mit J-Lsgg. kann man in Bakterien eine elastische Membran und im Innern ein Netzwerk unterscheiden, in dem verschiedene Depotstoffe, wie Öltropfen, Glykogen, Volutin liegen. Ein scharf differenzierter Kern ist nicht erkennbar, doch ist eine mittlere Zone in den Sporen nachweisbar, die kernähnliche Eigenschaften und große Bedeutung für die Zellentw. hat. (Brit. Medical Journal 1922. II. 731—33. 21/10. 1922. Glasgow.)  
MÜLLER.

**H. Braun und C. E. Cahn-Bronner**, *Über den Verwendungsstoffwechsel pathogener Bakterien*. Einwandfreie Ergebnisse erhält man nur, wenn man die Bakterien in fl. Nährböden züchtet, die aus dest. W. und chemisch reinen Verbb. von be-

kannter Konst. bereitet worden sind. Zur Entscheidung der Frage, ob ein Bakterium aus den dargebotenen Nährstoffen seine Leibessubstanz dauernd aufzubauen vermag muß die Züchtung unbedingt in mehreren hintereinandergelegten Passagen in demselben Nährboden erfolgen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Beziehung zwischen Stoffwechsel und O-Bedürfnis der Bakterien. Je einfacher die Nährstoffe und je geringer ihre Zahl, desto notwendiger ist reichliche O-Zuführung. Fakultative Anaerobier wie Typhus und Paratyphus-B-Bacillen können bei Ernährung mit  $\text{NH}_3$  als N-Quelle und Milch- oder Citronensäure als C-Quelle, bei  $\text{O}_2$ -Abschluß überhaupt nicht gedeihen. Auch die Vervielfachung der Energiequelle oder die Zuführung einer weiteren z. B. Glucose, ändern nichts daran. Auch die aliphatischen Aminosäuren und Tyrosin gewährleisten keine Anaerobiose. Das Leben ohne O ist den Bakterien der Typhus-Coli-Gruppe nur dann möglich, wenn Traubenzucker und Tryptophan im Nährsubstrat vorhanden sind. — In Kulturen von Shiga-Kruse-Bacillen, die auf einem Nährboden aus Phosphat,  $\text{NH}_4$ -salzen und Milchsäure gezüchtet wurden, ließ sich Dysenterie-Toxin nachweisen. In Pyocyaneus-Kulturen konnte nach Abtötung der Keime das kolloytische Ferment festgestellt werden. Die Verwertbarkeit der Fettsäuren ist unter den oben bezeichneten einfachen Lebensbedingungen nicht für alle untersuchten Bakterien in gleichem Maße ausgeprägt. Während Paratyphus-B-Bacillen und B. Coli mit  $\text{NH}_4$ -Salzen und Bernsteinsäure üppig gedeihen, können sich Typhus- und Shiga-Kruse-Bacillen unter den gleichen Verhältnissen nicht entwickeln. Auf Nährböden aus  $\text{NH}_4$ -Salzen und Citronensäure können sich Typhus- und Paratyphusbacillen vermehren, aber nicht die Shiga-Kruse- und Coli-Arten. Paratyphus-B-Bacillen kommen in Ggw. von  $\text{NH}_4$ -Salzen mit Bernsteinsäure oder Äpfelsäure gut aus, können aber Weinsäure nicht assimilieren. (Klin. Wchschr. 1. 1824—1825. 9/9. 1922. Frankfurt a./M. Univ.) OHLE.

F. Dienert und P. Etrillard, *Gibt es Organismen, die fähig sind, nach Sterilisation durch Erhitzen in Gesteinen wiederaufzuleben?* Kalk, Ton, Granit, Syenit, Glimmerschiefer und Andesit wurden feingepulvert und in dem App. nach ROSA-JOSEPHA auf  $180^\circ$  erhitzt. Dieser App. besteht aus 5 Reagenzgläsern, die untereinander verlötet und in halber Höhe mit seitlicher Öffnung versehen sind; je 2 dieser Reagenzgläser waren leer geblieben. Diese werden nun mit leicht alkal. Peptonbrühe beschickt und das Ganze noch einmal im Autoklaven bei  $120^\circ$  sterilisiert. Verteilt man nun die Bouillon über die Erde, so entwickelt sich bei  $36^\circ$  keine Kultur. Wurde die Bouillon steril in die Reagenzgläser gefüllt und ohne nochmaliges Erhitzen über die Gesteinsproben verteilt, so entwickelten sich bei Stägigem Stehen bei  $36^\circ$  einige Kulturen. Vff. weisen darauf hin, daß es lange dauert, bis die Hitze die gepulverte Erde ganz durchdringt. Jedenfalls stehen ihre Ergebnisse im Gegensatz zu denen GALIPPES. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1252). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 479—80.) 18/9. [4/9\*.] 1922.) SCHMIDT.

Alfred Schnabel, *Überempfindlichkeitsversuche an Bakterien.* (Vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 654; C. 1922. III. 885.) Zu den Verss. wurden Pneumokokken, Staphylokokken, Dysenterie- und Colibacillen verwendet, die Empfindlichkeit der Kulturen nach dem Methylenblauverf. festgestellt. Als wirksame Substanzen dienen Optochin,  $\text{HgCl}_2$ , Formaldehyd, Chinin, Phenol und  $\text{AgNO}_3$ . In höheren Optochinkonz. gewachsene Kulturen waren gegen Optochin gefestigt, die in dünnerem Konz. gezüchteten gegen das Alkaloid mehr oder weniger stark überempfindlich. Diese Überempfindlichkeit war spezifisch, gegenüber Phenol kam sie nicht zum Ausdruck. Gegen Optochin überempfindliche Pneumokokken zeigten sich manchmal bis zu einem gewissen Grad auch gegen das chemisch nahestehende Chinin überempfindlich, hier war die Spezifität keine absolute. In Formaldehydkonz. derselben Ausgangskultur gezüchtete Pneumokokken zeigten verschiedene Empfindlichkeit gegen Formaldehyd, ein Gehalt von 1:80000 bis 1:320000 des Nährmediums er-

wies sich als der überempfindlich machende. Die gegen Formaldehyd überempfindlichen Pneumokokken zeigten manchmal erhöhte Empfindlichkeit gegen Optochin, nicht aber gegen Phenol. Analog verhielten sich Staphylokokken gegen  $HgCl_2$ , von dem niedere Konz. 1:20 Millionen bis 1:2 Milliarden Überempfindlichkeit erzeugten. Gegen  $HgCl_2$ , überempfindliche Staphylokokken waren häufig in geringem Grade auch gegen  $AgNO_3$ , nicht aber gegen Phenol oder Optochin überempfindlich. Weniger günstige Resultate wurden mit Dysenterie- und Coligruppen erzielt, bei denen selten Überempfindlichkeit gegen  $HgCl_2$ , zu erreichen war. Zwischen Überempfindlichkeit und Giftgewöhnung besteht wahrscheinlich ein inniger Zusammenhang. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 351—86. 25/9. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) FRANK.

J. Cluzet, A. Rochaix und Th. Kofman, *Wirkung der Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen auf die Mikroben*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 37; C. 1921. I. 841.) Während direkte Röntgenbestrahlung keine baktericide Wrkg. hat, verhindert die Sekundärstrahlung von Al, CO, Ni das Wachstum. Cu, Fe, Se, Bi und Cd sind wirkungslos. Die Primärstrahlen wurden erzeugt bei einer Funkenstrecke von 7—8 cm und 1,5 Milliampere; betrug die Funkenstrecke 20 cm, so blieb auch am Ni die baktericide Wrkg. aus. — Kolloidale Lsgg. von Mn, Fe, Se, Ag oder Pt, 2,5 ccm : 1,5 ccm Peptonwasser, ergaben ebenfalls negative Resultate. Geprüft wurden Kulturen von Eberth-, Flexner-, Paratyphusbacillen und Choleravibrionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 546—48. 2/10\*. 1922.) SCHMIDT.

J. W. Janzen und L. K. Wolff, *Über den Typhusbakteriophagen*. I. Mitteilung. Verss. mit 4 Bakteriophagenstämmen zeigten von den in der Sammlung vorhandenen Typhusstämmen einzelne gegen alle jene unempfindlich, einige gegen alle, andere nur gegen den einen oder anderen empfindlich. Serologisch verhielten sich alle untersuchten Typhusstämmen gleichartig. Die einzelnen Bakteriophagenstämmen behielten ihre Besonderheiten auch bei wiederholten Übertragungen auf dieselben Bakterien und erfuhren dabei keine Verstärkung. 2 Bakteriophagenstämmen, die sowohl auf Typhus- als auf Colibacillen wirkten, verloren nach mehreren Übertragungen auf die eine dieser Bakterienarten die Wirksamkeit gegen die andere. Auch quantitative Feststellungen führen zu der Ansicht, daß in diesen Fällen ursprünglich zwei verschiedene Bakteriophagen nebeneinander vorhanden waren. Einer der Typhusbakteriophagen bildete auf Kulturen mit Typhusbacillen große und kleine Löcher, deren Größe aber von dem betreffenden Typhusstamm abhing, während eine Verschiedenheit der aus den großen und den kleinen Löchern übertragenen Bakteriophagen, entsprechend den Befunden von BAIL u. WATANABE, sich nicht feststellen ließ. — Die resistenten Typhusstämmen verloren ihre Resistenz auch bei sehr häufigen Übertragungen auf Agar nicht; sie zeigen, ebenso wie alte, nicht mehr lysierbare Individuen, großes Absorptionsvermögen für die Bakteriophagen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1818—24. 21/10. [August] 1922. Amsterdam, Lab. v. d. Gezondheidsleer van d. Univ.) SPIEGEL.

Carl C. Warden, *Über das Wesen der alkoholischen Gärung*. Die früher vom Vf. aufgestellte Theorie der Toxinwrkg. (vgl. WARDEEN, CONNELL und HOLLY, Journ. of Bacteriol. 6. 103; C. 1922. I. 516.) glaubt Vf. auch auf die Fermente der Hefe anwenden zu können. Danach sollen diejenigen Bestandteile der Hefe, die die alkoh. Gärung hervorrufen, nichts anderes sein als Fettsäuren, ihre Salze und Ester. Die Analyse des Hefefettes führte zu dem Ergebnis, daß der Komplex der Fettsäure dem im Olivenöl vorliegenden sehr ähnlich ist. Eine Säure von der Formel  $C_{15}H_{30}O_2$ , (vgl. NEVILLE, Biochemical Journ. 7. 341; C. 1914. I. 565) wurde nicht aufgefunden, dagegen in beträchtlicher Menge ungesätt. Säuren von den Zus.  $C_{18}H_{34}O_2$  und  $C_{18}H_{32}O_2$ . Diese sind die wirksamen Komponenten des Hefefettes. Es ist nun Vf. gelungen, durch Niederschlagen von Na-Oleat auf eine geeignete



Oberfläche ein Hefemodell zu erzeugen, mit dem er in Zuckerlsgg. Gärungen hervorgerufen konnte. Als Träger der Fettsäure, bzw. ihrer Salze eignet sich am besten *Fibrin*; aber auch Steingutsplitter, Bimstein und anderes poröses Material geben den gleichen Effekt, nur schwächer. In einer 10%ig. *Glucoselsg.* kam die Gärung mit dem aus Fibrin und Na-Oleat hergestellten „Ferment“ meist nach kurzer Zeit in Gang. In der Fl. wurde der A. nur qualitativ nachgewiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wechselt sehr stark infolge von vorläufig unkontrollierbaren Ursachen. Die günstigsten Tempp. liegen zwischen 15 und 25°. Hitze, Sonnenlicht und eine [H] jenseits der Grenzen  $p_H$  6,5 und 8,5 heben die Wirksamkeit dieses Fermentmodells auf. — Die Herst. desselben geschieht in folgender Weise: 0,250 g feingepulvertes *Fibrin* läßt man über Nacht bei 0° in  $\frac{1}{10}$  n. NaOH unter Toluol quellen, filtriert das Fibrin ab, wäscht gut mit W. und tupft mit Filtrierpapier ab. Das noch feuchte Prod. wird nun mit 0,01–0,025 g frisch bereitetem, trockenem Na-Oleat verrieben und ist dann gebrauchsfertig. Beim Einbringen in die Zuckerlsg. verschmelzen die Fibrinkörnchen zu einer schwammigen M., die sich alsbald mit Gasbläschen bedeckt und von ihnen an die Oberfläche gehoben wird. — Die Salze der *gesätt. Fettsäuren* rufen unter den gleichen Bedingungen *keine* Gärung hervor, ebensowenig gereinigtes *Lecithin*, während ein unreines Präparat, das noch ungesättigte Säuren enthielt, schwach wirksam war. — Außer Glucose wurden auch *Saccharose*, *Maltose* und *Lactose* vergoren, jedoch nicht *Fructose*. — Nach intraperitonealer Injektion von lebenden Hefezellen und ihren künstlichen Modellen entstehen im Blut von Ratten *Agglutinine* für Hefezellen und *Präcipitine* für Hefesaft. Durch zu große Dosen der injizierten Suspension wurden die Versuchstiere getötet. Das künstliche Antigen bestand aus einer Suspension von 5 mg Fibrin und 0,25 mg Na-Oleat in 3 ccm W. von  $p_H$  8,3. — Hefesuspensionen, die durch n. Serum nicht agglutiniert wurden, verloren jedoch nach der Behandlung damit ihre Gärkraft, während die agglutinierten Hefezellen sehr lebhaft Gärung bewirkten. Diese überraschende Erscheinung wird dadurch erklärt, daß sich im ersten Falle die Hefezellen mit einer dünnen Schicht eines Schutzkolloides überziehen, wodurch die zur Erzeugung der Gärung notwendige charakteristische Oberfläche vor der Berührung mit der Zuckerlsg. geschützt wird. — Die präzipitierten Hefesäfte haben ihr Gärvermögen eingebüßt. (Amer. Journ. Physiol. 57. 454–469. 1/10. [21.6.] 1921. Ann Arbor, St. Josephs of Mercy Hospital.) OHLE.

R. Otto und C. C. Chou, *Über die Widerstandsfähigkeit des Fleckfiebertvirus im Meerschweinchenhirn*. Gehirnemulsion von Fleckfiebermeerschweinchen blieb im Eisschrank 4 Tage lang infektiös, zuweilen 7 Tage lang. Serumzusatz erhöhte die Haltbarkeit. Bei Zimmertemp. hielt sich das Virus 3 Tage, unter Serumzusatz 6 Tage. Bei 37° verlor sich die Toxizität nach 24 Stdn. Serumzusatz blieb hier ohne Einfluß. Ganz abweichend hiervon verhielt sich die Resistenz der X 19-Bacillen; sie war weit höher als die des Flecktyphusvirus. Vorliegende Verss. sprechen also gegen die ätiologische Bedeutung der X 19-Bacillen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 467–71. 8/8. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) LEWIN.

G. Massia und L. Grigorakis, *Über die pathogene Bedeutung der Spirochaeta dentium*. Eiterunterss. ergaben bei Gingivostomatitis vorwiegend die genannte Spirochaete. Vff. schreiben ihr daher für diese Erkrankungsform ursächliche Bedeutung zu, konnten aber den experimentellen Nachweis nicht erbringen, da ihnen die Züchtung nicht gelang. (C. r. soc. de biologie 87. 547–48. 15/7. [3/7.\*] 1922. Lyon.) SPIEGEL.

Eugenia Valentine und Charles Krumwiede, *Der Verlust der hämolytischen Fähigkeit bei einem Teil einer Kultur eines hämolytischen Streptococcus ohne Wechsel in seinen agglutinierenden Merkmalen*. Der länger als 1 Jahr gezüchtete hämolytische Streptococcus entwickelte plötzlich einige nicht hämolytische Kolonien, die

auch bei weiterem Abimpfen diese Eigenschaft behalten, sonst aber sich in nichts von dem Mutterstamm unterscheiden. (Journ. Exp. Med. 36. 157—62. 1/8. [14/2.] 1922. New York, Dep. of Health of the City.) SCHMIDT.

Brocq-Rousseu, Forgeot und A. Urbain, *Studien über den Streptococcus des Milchschorfs*. I. Mitteilung. *Einheitlichkeit des Streptococcus des Milchschorfs*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 629; C. 1922. I. 715.) Bei Benutzung von mit A.-Ä. getöteten Streptokokken (vgl. BROCC-ROUSSEU, C. r. soc. de biologie 84. 445; C. 1921. I. 848) als Antigen läßt sich der Milchschorfstreptococcus durch die Bindungsreaktion scharf von allen anderen Streptokokken des Pferdes, des Menschen u. verschiedener Tiere unterscheiden. Im Gegensatz zu diesen scheidet er ein für die Pferdeblutkörperchen aktives Hämolyysin ab, das nur noch bei menschlichen Streptokokken mitunter vorkommt. (Ann. Inst. Pasteur 36. 646—53. September 1922. Paris, Inst. PASTEUR; Lab. milit. de rech. vétérin.) SPIEGEL.

Paul Fabry, *Die Immunitätsreaktionen gegenüber einer neuen künstlichen Rasse des B. coli*. Ausführlichere Darst. des Verh. des durch Züchtung auf Nährböden mit wachsendem Phenolgehalt veränderten *Bac. coli communior* (vgl. C. r. soc. de biologie 87. 113; C. 1922. III. 524), der sich durch Beibehaltung seiner Eigenschaften während bisher 16 Monaten als definitiv vom Ausgangsstamm differenzierte Rasse erweist. Die biochemische Veränderung charakterisiert sich als Verminderung oder Änderung der Verdauungskraft, der Fähigkeit zur Abscheidung von Stoffen (Diastasen oder Katalysatoren), die gewisse große organische Moleküle (Tryptophan) zerstören. (Ann. Inst. Pasteur 36. 654—63. September 1922.) SPIEGEL.

Erich Levens, *Kritische und experimentelle Beiträge zur Bakteriologie des Geburtsrauschbrandes beim Rinde*. Der aus der erkrankten Muskulatur einer Kuh gezüchtete Bacillus war ein Säurebildner, besonders bei Züchtung auf Maltose-lackmusagar. Lävulose, Dextrose, Saccharose, Maltose und Lactose werden vergoren. Es handelt sich in dem gezüchteten Erreger um einen Anaeroben, der kulturell dem echten Rauschbrandbacillus nahe steht. Er unterscheidet sich aber durch seine A.-B. aus Dextrose und durch den negativen Ausfall der Agglutination mit spezifischem Serum. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 474—83. 8/8. 1922. Gießen, Städt. Schlachthof; Hyg. Inst. d. Univ.) LEWIN.

Georges Truffaut und N. Bezssonoff, *Ein neuer Stickstoff bindender Bacillus*. Ein kleines aerobes Stäbchen aus Gartenerde, *Bacillus Truffanti*. Er ist beweglich, grampositiv, bildet Sporen, ähnelt dem *Proteus vulgaris*, verflüssigt Gelatine, bildet auf Agar weiße Kolonien von unregelmäßig ovaler Form mit einer Erhöhung; er assimiliert Mannit, Traubenzucker, Rohrzucker, Fruchtzucker, Milchzucker, bindet atmosphärischen  $N_2$  ungefähr 2—7 mg auf 1 g Kohlenhydrat. Er denitrifiziert energisch, besitzt eine Diastase und bildet in wss. Medium A. und Essigsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 544—46. 2/10\*. 1922.) SCHMIDT.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Herpes und Encephalitis*. Erörterungen gegen KLING, DAVIDE u. LILJENQUIST (C. r. soc. de biologie 87. 75 ff.; C. 1922. III. 525). (C. r. soc. de biologie 87. 496—98. 15/7.\* 1922.) SPIEGEL.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Affinität des Herpesvirus zu den epithelialen Neoplasmen*. Wie Neurovaccine (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1649; C. 1923. I. 141) hält sich auch Herpesvirus im Epitheliom der Maus unter Bewahrung seiner Virulenz. (C. r. soc. de biologie 87. 498—500. 15/7.\* 1922.) SPIEGEL.

Pierre Nobécourt, *Über den Mechanismus der parasitären Wirkung von Penicillium glaucum Link und von Mucor stolonifer Ehrh.* Impft man mit A. abgewaschene Äpfel mit Penicillium oder Mucor, so entwickelt sich innerhalb kurzer Zeit der bekannte Fäulnisprozeß. Bringt man den ausgedrückten und filtrierten Zellsaft auf andere Früchte, Birnen, Topinambur, Karotten, Zwiebeln, Saubohnen, so beginnen sie innerhalb ganz kurzer Zeit zu faulen. Daraus schließt Vf., daß

die Fäulnis nicht durch die Mikroorganismen bedingt ist, sondern durch von den Pilzen gebildete Stoffe. Auch Zusatz von Chlf. oder Toluol verhindert das Faulen nicht. Durch Behandeln mit A. erhält man weiße oder bräunliche Flocken, die in W. gel. Fäulnis erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1720—22. 26/6\*. 1922)

SCHMIDT.

W. R. Wiseman, *Eine Milchvergiftungsepidemie, hervorgerufen durch „B. Aertrycke“*. Bei 52 durch Genuß von infizierter Milch mit ruhrähnlichen Erscheinungen erkrankten Personen wurde B. Aertrycke in zwei Variationen gefunden. (Brit. Medical Journal 1922. II. 728—29. Glasgow.)

MÜLLER.

### 3. Tierchemie.

Robert Schneider, *Verbreitung und Bedeutung des Eisens im animalischen Organismus. Im besonderen erforscht am Seetierleben des Golfes von Neapel*. Fe dient nicht ausschließlich zur Blutbildung. Es wurde insbesondere am Evertebraten nachgewiesen, daß dem Blute oft nur die Rolle eines Mittels zum Zwecke zukommt. Es handelt sich dabei nicht um das sogenannte verkappte Fe im Haematin, sondern um direkt nachweisbares, vorherrschend in Ferriform. Die Leber ist vorwiegend ein Fe-Speicher. In Cutikeln, Membranen, Borsten und Haaren finden sich gleichfalls häufig Fe-Einlagerungen, ebenso in den Kronen der Fischzähne. Das V. von Fe in den letztgenannten Gebilden deutet auf eine mechanische Rolle des Fe hin. Eine besondere Affinität zum Fe zeigen die Bindegewebe; dagegen sind Muskel- und Nerven-elemente wenig geeignet zur Fe-Resorption. Regelmäßige Träger des Fe sind die respiratorischen Organe, wie Vf. bei Squilla mantis, bei Dekapoden und niederen Krebsen, bei den Kiemen der Mollusken, bei den respiratorischen Anhangsorganen der Chätopoden, am Ambulacralsystem der Echinodermen usw. nachweisen konnte. In diesem Zusammenhange weist Vf. auf die paradox erscheinende Fe-Armut des Meerw. hin. Fe-haltig ist auch das Bysusssekret und die Conchyolinsubstanz, ferner das Mantelgewebe der Tunicaten. Die Fe-Resorption im Organismus der verschiedensten Species erleidet nur vereinzelte Ausnahmen, wie in den Kiemen der Fische. Im allgemeinen kommt bei allen Evertebraten dem unverkappten frei-ionalen Fe ebenso eine physiologisch-chemische Bedeutung als O<sub>2</sub>-Träger zu, wie dem verkappten, komplex-ionalen in Haemoglobin der Vertebraten. Auf den untersten Stufen, bei Protozoen, Poriferen, Cölenteraten und Turbellarien fehlt dieses vollständig. Mit zunehmender Blutbildung findet man es vor, bis es bei den Vertebraten herrschendes Prinzip wird. Im Blute der Cephalopoden, gewisser Gastropoden und Annullaten finden sich Übergänge zwischen beiden Eisenbindungsformen. Die Frage des V. von Fe im Zellkern wird bejaht. (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1922. 294—98. 20/7. [6/7.\*] Berlin.)

LEWIN.

Maurice Nicloux und Georges Welter, *Ist die Blausäure im Blut vorhanden?* Analog den Arbeiten von FOSSE können Vff. mit Hilfe des Xanthydrols Harnstoff nachweisen, wenn eine 1‰ig. wss. Lsg. von KCN mehrere Stdn. bei 35° bei Ggw. von gesätt. Wasserdampf mit einer gesätt. Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl steht. Läßt man unter denselben Bedingungen Blutplasma oder Lymphe mit NH<sub>4</sub>Cl stehen, so ist kein Harnstoff nachweisbar, die Rk. fällt aber stark positiv aus, wenn man nur 0,1 ccm einer 1‰ig. KCN-Lsg. hinzufügt. Das Vorhandensein von HCN im Blut oder in der Lymphe ist also zu verneinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1733—35. 26/6.\* 1922.)

SCHMIDT.

Yoshiyuki Toyama, *Über die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch- und Rochenleberöle*. II. (I. vgl. TSUJIMOTO u. TOYAMA, Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 27 ff.; C. 1922. I. 878.) Das Unverseifbare des Leberöls aus *Chamydoselachus anguineus* Garman enthält als Hauptbestandteil Oleinalkohol, der vielleicht Octadecen-9-ol-1 ist, neben etwas Cetylalkohol, Chole-

sterin und Squalen. Oleinalkohol und Squalen wurden als Octodecylalkohol und Hydrosqualen nach Hydrierung des gesamten Unverseifbaren identifiziert. Der Hauptbestandteil des Unverseifbaren des *Rabukazameöls* ist Oleinalkohol. Daneben enthält es beträchtliche Mengen Squalen, geringe Mengen Cetylalkohol und Cholesterin, aber nicht nachweisbare Mengen Selachyl- bzw. Batylalkohol. — Das Unverseifbare des *Aburazameöls* u. des *Itachizameöls* besteht fast ausschließlich aus Selachyl- und Batylalkohol. — Das stark squalenhaltige Unverseifbare des *Kanatsubozameöls* und des *Kurokozameöls* enthält ebenfalls Selachyl- und Batylalkohol. — Das stark squalenhaltige Unverseifbare des käuflichen *Aizameöls* und *Kurozameöls* enthält Selachyl- und Batylalkohol, aber nicht nachweisbare Mengen Oleinalkohol. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 237—40. 26/7. 245 bis 247. 2/8. [10/5.] 1922. Tokio, Kaiserl. Anstalt f. Chem. Technologie.) FONROBERT.

A. Jess, *Der Gehalt der Linsenproteine an Histidin, Arginin und Lysin.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 266; C. 1921. I. 99.) Die Best. der Hexonbasen in den 3 Linsenproteinen ergab folgende Verhältnisse:

Protein	Histidin	Arginin	Lysin
$\alpha$ -Krystallin . . . . .	3,8 %	8,0 %	3,7%
$\beta$ Krystallin . . . . .	2,63%	7,5 %	4,6%
Albumoid . . . . .	2,74%	10,26%	3,8%

Der Berechnung wurde der N-Gehalt der einzelnen Fraktionen und nicht das Gewicht der isolierten Aminosäuren zugrunde gelegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 160—65. 6/10. [22/7.] 1922. Giessen, Univ.-Augenklin.) GUGGENHEIM.

S. G. Hedín, *Die proteolytischen Enzyme der Nieren.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 264; C. 1922. III. 302.) Die aus der Pferdeniere isolierbaren proteolytischen Enzyme sind: 1. ein Erepsin, welches auf Pepton am besten bei alkal. Rk. ( $p_H = 7,8$ ) einwirkt, 2. ein Enzym, das auf die Eiweißkörper des Organs und auf Casein am besten bei  $p_H = 4,3-5,6$  einwirkt. Bei dem für Pepsin optimalen  $p_H = 2,76$  findet kein Umsatz statt. Ein bei alkal. Rk. auf Organeisweiß oder Casein wirksames Ferment konnte nicht nachgewiesen werden. Die Fermente verlieren ihre Aktivität zum großen Teil, wenn die Säure bei schwach alkal. oder sehr schwach saurer Rk. aufbewahrt wird. Durch sofortige Zugabe von etwas Säure läßt sich die Inaktivierung verhindern. Bei der *Milz* sind die Verhältnisse analog, doch läßt sich aus ihr bei schwach saurer Rk. ein Ferment gewinnen, welches auf Casein oder Organeisweiß bei schwach alkal. Rk. wirkt. — Zur Gewinnung der Fermentpräparate wurden 100 g frisch zermahlene Pferdeniere mit 300 g W. + 2 ccm 20%ig. Essigsäure bei Ggw. von Toluol und Chlf. 24 Stdn. bei 37° digeriert. Das dialysierte Filtrat enthält ein bei saurer Rk. wirkendes und ein am besten bei  $p_H = 7,8$  wirksames erepsinartiges Ferment. Aus dem unl. Rückstand läßt sich mit 150 ccm Caseinlsg. (20 g Casein Hammarsten + 400 ccm  $H_2O$  + 100 ccm 0,1-n. NaOH) bei 37° ein Extrakt gewinnen, der dieselben Fermente enthält wie der erste Extrakt. Der Rückstand der Caseinextraktion wird ausgewaschen, mit NaCl-Lsg. extrahiert, das Filtrat mit 30%  $(NH_4)_2SO_4$  versetzt, der Nd. dialysiert und in wenig NaOH gelöst. Er war bei  $p_H = 8,8$  unwirksam auf Casein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 307—17. 6/10. [28/7.] 1922.) GUGGENHEIM.

Felix Haurowitz, *Weitere Untersuchung der Gonaden von Rhizostoma Cuvieri.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 28; C. 1921. I. 776.) Nach den üblichen analytischen Methoden konnten in den fettfreien Rückständen der früher (l. c.) untersuchten Quallen folgende Bestandteile nachgewiesen werden: K, Na, Mg, Ca, Fe, Cl,  $SO_4$ ,  $PO_4$ ,  $HCOOH$ , Capryl-, Myristin-, Palmitin-, Linol u. Linolensäure, Glycerin, Glycerinphosphorsäure, Cetylalkohol, Cholesterin, Taurin, p- und o-Kresolschwefel-

säure, freies  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , Betain, Cholin, Peptid aus Leucin und Tyrosin, Polypeptide aus Alanin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Arginin, Proteide, die neben diesen Aminosäuren Phenylalanin, Cystin, Lysin und Prolin enthalten. Vermutet wird die Anwesenheit eines leicht zersetzlichen lecithinähnlichen Phosphatids einer stark ungesätt. Fettsäure und von Spuren  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ . Abwesend sind Stearin- u. Ölsäure, Oxyfettsäuren, Kohlenhydrate, Glykoproteide, Indolderivv., Tryptophan, Histidin, Glykokoll, Hippursäure, Harnstoff, Harnsäure, Purinbasen, Kreatin, Kreatinin, HCNS, organisch gebundenes Halogen und Nucleoproteide. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 145—59. 6/10. [14/7.] 1922. Prag, Med.-Chem. Inst. d. D'sch. Univ.) GUGGENHEIM.

#### 4. Tierphysiologie.

**J. W. Howard**, *Die Enzymhydrolyse von Benzylsuccinat*. (Vgl. CHRISTMAN u. LEWIS, Journ. Biol. Chem. 47. 495; C. 1921. III. 1507.) Emulsionen des *Bernsteinsäuredibenzylesters* wurden durch die Lipase des Schweinepankreas nur zum Monoester hydrolysiert. *Bernsteinsäurebenzylester* wird durch Lipase nicht angegriffen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1763—65. August [8/5.] 1922. Missoula, Univ. of Montana.) BEHRLE.

**Dorothy M. Hutchinson**, *Vergleichende Studien über die Atmung*. XXIII. *Die Wirkung von Adrenalin auf die Produktion von Kohlensäure durch Tiere und Pflanzen*. Adrenalin beeinflusst die Atmung von Froschmuskeln und Rettigkeimen in ähnlicher Weise. Stärkere Lsgg. (0,02—0,03%) verursachen Verminderung mit Rückkehr zur Norm, wahrscheinlich infolge der Oxydation des Adrenalins, schwächere ein rhythmisches Fallen u. Steigen. (Amer. Journ. Physiol. 62. 192—96. 1/10. [12/7.] 1922. Cambridge, HARVARD Univ.) SPIEGEL.

**Mary Swartz Rose** und **Grace MacLeod**, *Einige Verdaulichkeitsversuche am Menschen mit rohem Eiereiweiß*. Verss. an 10 gesunden jungen Mädchen zeigten, daß rohes Eiereiweiß von 10—12 Eiern täglich gut ausgenutzt wurde. Der Verdaulichkeitskoeffizient wurde zu 80%, gegenüber 86% für gekochtes Eiereiweiß berechnet. Die N-Resorption ist besser, wenn das Eiereiweiß geschlagen, als wenn es in seinem natürlichen Zustande verzehrt wird. (Journ. Biol. Chem. 50. 83—88. Januar 1922. [16/11. 1921.] New York, Columbia Univ.) ARON.

**C. G. L. Wolf**, *Einige Verdaulichkeitsversuche mit rohem Eiweiß beim Menschen*. Von ROSE und MACLEOD (Journ. Biol. Chem. 50. 83; vorst. Ref.) wird nicht berücksichtigt, daß Vf. (vgl. WOLF und ÖSTERBERG, Biochem. Ztschr. 40. 234; C. 1912. II. 200) gekochtes und ungekochtes Eiweiß in seinen Verss. benutzt hat. Gekochtes Eiweiß wurde um 14% besser ausgenutzt als ungekochtes. Wichtig ist auch, ob das Eiweiß in einer Portion oder über den Tag verteilt genossen wird. (Journ. Biol. Chem. 52. 207. Mai [7/3.] 1922. Cambridge, ADDENBROOKES Hosp.) ARON.

**J. C. Drummond**, **G. P. Crowden** und **E. L. G. Hill**, *Ernährung mit stark eiweißhaltigen Kostformen*. Junge Ratten wurden mit einer 83% Caseinogen enthaltenden, sonst n. zusammengesetzten Nahrung gefüttert, in der alle Vitamine und Salze vertreten waren. Sie nahmen etwa 1 Monat lang wie die Kontrolltiere zu, blieben aber dann im Wachstum zurück und erreichten nach 3 Monaten nur 60 bis 75% des n. Gewichtes. Sie warfen keine Jungen in dieser Zeit, waren aber sonst gesund; die inneren Organe zeigten bei mkr. Unterss. keine Veränderungen. Die Rippen waren weich und aufgetrieben. — Auch mit einer eiweißreichen Fleischkost gefütterte junge Katzen nahmen weniger gut zu als die unter Zusatz von Brot u. Milch mit einer n. Kost gefütterten Vergleichstiere. Beim Übersetzen auf diese Kost holten die bei dem eiweißreichen Gemisch zurückgebliebenen Katzen das Verlorene nach. Auch bei den Katzen waren die Organe n. Die Ausscheidung der großen Mengen N-haltiger Abbauprodukt tat den Nieren keinen Schaden. Die Verlangsamung des Wachstums wird nicht auf den hohen Eiweißgehalt selbst, sondern

auf ein ungeeignetes Mischungsverhältnis des Eiweißes und irgendeines anderen Nahrungsbestandteiles (Vitamin B.?) zurückgeführt. (Journ. of Physiol. 56. 413—20. 18/10. 1922. London, Physiol. Inst. Univ. College.) ARON.

**Franz Groebbels**, *Studien über das Vitaminproblem. I. Mitteilung. Untersuchungen über den Gasstoffwechsel avitaminotisch ernährter weißer Mäuse.* (Kurzes Ref. nach Klin. Wechschr. 1. 1548; C. 1922. III. 1231.) Nachzutragen ist: Die Steigerung des Stoffwechsels im ersten Stadium hält bei jüngeren Tieren kürzer an als bei älteren; sie ist eine Avitaminosewrkg. Das folgende Sinken des Verbrauches und des Körpergewichtes wird als Effekt des sekundär geschädigten allgemeinen Eiweiß- und Salzstoffwechsels betrachtet. Nach Zusatz von wss. *Thymusextrakt* zur avitaminotischen Nahrung ergab sich ein Fehlen der Stoffwechselsteigerung bei kaum verlängerter Lebensdauer. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 104—24. 16/9. [8/7.] 1922. Hamburg, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**S. S. Zilva** und **J. C. Drummond**, *Fischlebertrane und andere hochwertige Quellen von Vitamin A.* (Vgl. Lancet 201. 753; C. 1922. I. 588.) Bei einer Herst. der Trane, die Oxydation des Vitamins ausschließt, wurden unter den geprüften Transorten Unterschiede im Vitamingehalt bis zum Verhältnis 1:16 nachgewiesen. Trane anderer Fischarten sind etwa ebenso reich an Vitamin A wie der des Dorschens. Rogen und Milch sind vorzügliche Vitaminquellen. Proben von britischem und neufundländischem Tran zeigten sich solchen von norwegischem gleichwertig. (Lancet 202. 1243—44. 1922. London, LISTER Inst.; Univ. college; Ber. ges. Physiol. 14. 495. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**E. V. Mc Collum** und **Nina Simmonds**, *Die Wirksamkeit von Vitaminpräparaten des Handels.* Untersucht wurden *Hefe-Vitamin Harris*, *Mastins Hefe-Vitamin*, *ontabletten*, *Hefe- und Eisenkonzentrat doppelstark*, *Irvings Phospho-Vitamin*, *Alphavitamin*, *tabletten* und *Supervitamin*, *tabletten*. Nur im ersten war in Rattenverss. mit Zugabe einer Menge, die der 20 fachen Tagesmenge für den Menschen entsprach, zu einer von Vitamin B freien Kost dieses Vitamin nachzuweisen. (Journ. of the Amer. med. assoc. 78. 1953—57. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ; Ber. ges. Physiol. 14. 493. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**Cornelia Kennedy** und **R. A. Dutcher**, mitbearbeitet von **C. H. Eckles**, *Vitaminstudien. IX. Der Einfluß der Ernährungsweise der Kuh auf die Menge der Vitamine A und B in der Milch.* (VIII. vgl. DUTCHER, HARSHAW und HALL, Journ. Biol. Chem. 47. 483; C. 1921. III. 1507.) Fütterungsverss. an Ratten zeigen, daß der Gehalt an den Vitaminen A und B in der Kuhmilch abhängig ist von der Menge, in der sie im Kuhfutter vorkommen. Geeignete Stallfütterung ist nicht ungünstiger als freie Weide. (Journ. Biol. Chem. 50. 339—59. 1/2. 1922 [15/4. 1921.] St. Paul, Univ. of. Minnesota; Minnesota Agricult. Exp. Station.) SCHMIDT.

**K. Ohomori**, **J. Ohhashi**, **H. Nakanichi**, **M. Hara** und **T. Ota**, *Studien über die Ätiologie der Beriberi.* Die Ergebnisse sprechen für die ursächliche Bedeutung des Vitaminmangels. (Japan med. world 2. 128—33. 1922. Tokyo, Keio Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 496. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**K. Taguchi**, **S. Hiraishi** und **F. Kwa**, *Erkrankungen, durch geschliffenen Reis am Menschen experimentell erzeugt.* Ausführliche Beschreibung der Krankheitserscheinungen, die durch Zugabe von Reiskleieextrakt in allen Fällen beseitigt werden konnten. (Japan med. world 2. 133—35. 1922. Tokyo, Keio Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 497. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**Richard Gralka**, *Klinische Erfahrungen und Stoffwechselversuche bei der Verwendung von Lupineneiweiß beim Säugling.* Zulage von Lupineneiweiß zur Nahrung führt zur Erhöhung der N-Bilanz. Es wird nur wenig schlechter ausgenutzt als Plasmon. Das Präparat soll, um Darmreizung zu vermeiden, möglichst feinkörnig

sein. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 23. 289—94. 1922. Breslau, Univ.-Kinderklinik. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Robert Fricke, *Der oxydative Abbau im Tierkörper*. Kurze zusammenfassende Darst. der Abbauege der Kohlenhydrate, Fette und Eiweißkörper und ihrer Zusammenhänge. (Umschau 26. 552—555. 9/7. 1922. Münster.) OBLE.

Y. Kotake, Z. Matsuka und M. Okagawa, *Über die Desaminierung des Tyrosins im tierischen Organismus*. (Vgl. KOTAKE, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 409. C. 1911. I. 339). Bei reichlicher Verabreichung von *l*- oder *d,l*-Tyrosin — 3 mal täglich je 10 g — scheidet das Kaninchen *Oxyphenylbrenztraubensäure* im Harn aus. Daneben finden sich — besonders nach Verfütterung von *l*-Tyrosin — beträchtliche Mengen von *l*-*Oxyphenylmilchsäure*, welche aus der im Organismus gebildeten *Oxyphenylbrenztraubensäure* durch a. Red. hervorgeht. Nach Verfütterung von *l*-Tyrosin wird im Harn auch eine kleine Menge *d,l*-*Oxyphenylmilchsäure* ausgeschieden, deren Quelle wahrscheinlich im Darm liegt. *d,l*-Tyrosin wird a. abgebaut, das unveränderte *d*-Tyrosin wird im Harn ausgeschieden. Daneben werden reichliche Mengen von Phenol gebildet. Die mit Tyrosin überfütterten Tiere erkrankten oder starben an nephritischen Erscheinungen. — *Isolierung der l*-*Oxyphenylmilchsäure*. Der zum Sirup eingeeengte Harn wird mit A. extrahiert, der A. verdampft, der Rückstand in wenig W. aufgenommen, mit  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Ä. erschöpft. Die äth. Lsg. hinterläßt Nadeln von *l*-*Oxyphenylmilchsäure* und kugelige Krystalle von *Oxybrenztraubensäure*. Erstere werden mit wenig W. gelöst, mit Bleiacetat gefällt, filtriert und die Filtrate mit Bleiacetat ausgefällt. Die Ndd. mit  $H_2S$  zers. und bis zur Krystallisation konz. Ausbeute aus dem 24 Stdn.-Harn ca. 1 g *l*-*Oxyphenylmilchsäure* und 0,389 g *Oxyphenylbrenztraubensäure*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 166—75. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake und M. Okagawa, *Über die Ausscheidung der Oxyphenylmilchsäure bei Tyrosinfütterung an Kaninchen*. Auch nach Verfütterung kleiner Mengen von *l*- und *d,l*-Tyrosin — 4 bis 6 g — wird im Harn *Oxyphenylbrenztraubensäure* neben *Oxyphenylmilchsäure* ausgeschieden. Die Mengen waren beim *l*- und *d,l*-Tyrosin ungefähr gleich. *Oxyphenylmilchsäure* wurde nur nach Verfütterung von *l*-Tyrosin in nennenswerten Mengen ausgeschieden. Per os zugeführte *d,l*-*Oxyphenylmilchsäure* wird vom Kaninchen nicht oder nur in geringem Maße in *Oxyphenylbrenztraubensäure* verwandelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 201—5. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake und Y. Mori, *Über das Verhalten der Phenylmilchsäure im tierischen Organismus*. I. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Verfütterung von *d,l*-*Phenylmilchsäure* scheiden Hund, Kaninchen und Affe im Harn die *d*-Säure, der Mensch die *l*-Säure aus. Da es wahrscheinlich ist, daß die untersuchten Tiere und der Mensch die Säure verschieden a. abbauen, wird angenommen, daß die *d,l*-*Phenylmilchsäure* beim Menschen vorzugsweise über die *Phenylbrenztraubensäure* abgebaut wird, welche dann zum Teil einer a. Red. zu *l*-*Phenylmilchsäure* unterliegt. Bei den Tieren wird von der *d,l*-*Phenylmilchsäure* die *l*-Komponente direkt verbrannt, die *d*-Säure unverändert ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 176—85. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Mori, *Über das Verhalten der Phenylmilchsäure im tierischen Organismus*. II. Mitt. (I. vgl. KOTAKE u. MORI, Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 176; vorst. Ref.) Aus den am Menschen und Hunden ausgeführten Verss. ergibt sich, daß *Phenylmilchsäure* im Organismus zum Teil in *Phenylbrenztraubensäure* übergeführt wird. Namentlich beim Menschen ist dieser Vorgang deutlich, hier scheidet sich etwas mehr unveränderte *l*-Säure aus, offenbar bedingt durch Rückbildung aus *Phenyl-*

brenztraubensäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 186—90. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake und Y. Mori, *Über das Verhalten der Phenylbrenztraubensäure im tierischen Organismus*. Durch die Verss. wird bewiesen, daß subcutan und per os verabreichte Phenylbrenztraubensäure sowohl im menschlichen wie im tierischen Organismus zum Teil unverändert, zum Teil als *l*-Phenylmilchsäure ausgeschieden wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 191—94. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake, Y. Masai und Y. Mori, *Über das Verhalten des Phenylalanins im tierischen Organismus*. Nach reichlicher Verfütterung von *l*- und *d,l*-Phenylalanin bildet das Kaninchen Phenylbrenztraubensäure. Ein Teil derselben wird zu Oxyphenylbrenztraubensäure oxydiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 195—200. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Mori und T. Kanai, *Über die asymmetrische Reduktion der Ketonsäuren in die entsprechenden Alkoholsäuren in den Organen*. Die zerkleinerten Organe — Leber, Niere, Milz — des Hundes, sowie die überlebende Leber vermögen Phenylbrenztraubensäure und Oxyphenylbrenztraubensäure teilweise in die entsprechenden linksdrehenden Alkoholsäuren, *l*-Phenylmilchsäure und *l*-Oxyphenylmilchsäure, umzuwandeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 206—10. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake, Y. Masai und Y. Mori, *Über das Verhalten der Aminosäuren in vital gefärbten Tieren*. I. Mitt. Bei Kaninchen, welche durch intravenöse Zufuhr von Jodocarminlg. „vital gefärbt“ waren, ist die oxydative Desamidierung stark herabgesetzt, so daß auch nach reichlicher Verabreichung von Phenylalanin und Tyrosin die entsprechende Brenztraubensäure nicht gebildet wird. Nach Verfütterung von *l*-Tyrosin werden dagegen verhältnismäßig große Mengen *l*-Oxyphenylmilchsäure ausgeschieden. Es wird daraus geschlossen, daß die sogen. histiocytären Zellen, insbesondere die Reticuloendothelien, bei der oxydativen Desamidierung der Aminosäuren eine wichtige Rolle spielen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 211—19. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake, Y. Masai und Y. Mori, *Über das Verhalten der Aminosäuren in den vital gefärbten Tieren*. II. Mitt. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 211; vorst. Ref.) Die Umwandlung von Phenylalanin in der künstlich durchströmten Hundeleber in Tyrosin erscheint merklich zurückgedrängt, wenn das Versuchstier vor der Entnahme der Leber durch Carmin vital gefärbt wurde. Die B. von Acetessigsäure wird dagegen nicht merklich beeinflußt. Es wird daraus geschlossen, daß Phenylalanin in den parenchymatösen Leberzellen vorwiegend in Phenylmilchsäure umgewandelt wird, während in den KUPFFERSchen Sternzellen wie in den anderen sogen. histiocytären Zellen eine oxydative Desamidierung zu Phenylbrenztraubensäure stattfindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 220—24. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Mori, *Vergleichende Untersuchungen über die Acetessigsäurebildung aus *d*- und *l*-Phenylmilchsäure und aus *d*- und *l*-Oxyphenylmilchsäure in der überlebenden Leber*. Sowohl *d*- wie *l*-Phenylmilchsäure bilden in der überlebenden Leber Acetessigsäure, letztere in erhöhterem Maße wie die erstere. *l*-Oxyphenylmilchsäure lieferte wenig, die *d*-Form gar keine Acetessigsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 225—29. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.) GUGGENHEIM.

Y. Kotake und M. Konishi, *Über die Bildung der Urocaninsäure aus Histidin im Hundeorganismus*. Nach oraler Verfütterung von größeren Histidinemengen — 5—12 g täglich während 2 Wochen —, sowie nach intravenöser Verabreichung von  $2 \times 5$  g scheidet der Hund im Harn regelmäßig Urocaninsäure aus. Die Mengen wechseln bei einzelnen Versuchstieren. Imidazolmilchsäure und Brenztraubensäure



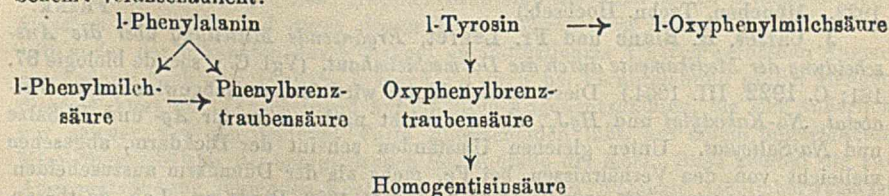
konnten nicht nachgewiesen werden. Zur Isolierung der Urocaninsäure wurde der Harn konz., der A. verdampft, der Rückstand mit wenig W. aufgenommen, wobei die Urocaninsäure ungel. zurückbleibt. War die Menge der gebildeten Urocaninsäure nur gering, so wurde der A.-Rückstand in W. gel., mit frisch gefälltem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  versetzt, der Nd. abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{S}$  zers. Die Urocaninsäure kristallisierte dann aus der konz. wss. Lsg. Imidazolaldehyd u. Imidazolcarbonsäure konnten im Harn des mit Histidin gefütterten Hundes nicht nachgewiesen werden. Da nach Verfütterung von *Imidazolmilchsäure* keine Urocaninsäure ausgeschieden wird, wird angenommen, daß diese Säure aus Histidin durch direkte Desamidierung entsteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 230—36. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.)

GUGGENHEIM.

**M. Konishi**, *Untersuchungen über die Acetessigsäurebildung aus Urocaninsäure in der überlebenden Leber.* (Vgl. vorst. Ref.) Die B. von Acetessigsäure in der überlebenden Leber wird durch Zugabe von Urocaninsäure in geringem Maße vermindert. Die Zunahme ist stärker als bei Zugabe von Histidin. Es wird daraus geschlossen, daß die Urocaninsäure ein n. Zwischenprod. beim Abbau des Histidins darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 237—40. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.)

GUGGENHEIM.

**Y. Kotake**, *Über die Desaminierung der Aminosäuren und die wechselseitige Umwandlung der dabei entstandenen Produkte im tierischen Organismus.* Zusammenfassende Besprechung der in den vorstehenden Arbeiten gemachten Feststellungen. Aus den verschiedenen Bildungsmöglichkeiten der l-Oxyphenylmilchsäure ergibt sich der Schluß, daß eine Alkoholsäure, welche im Organismus aus einer bestimmten Aminosäure primär durch die hydrolytische Desaminierung oder sekundär durch die der oxydativen Desaminierung folgende R. d. gebildet wird, immer opt.-akt ist und, unabhängig von ihrer Bildungsweise, immer dieselbe Drehung zeigt. Die Entstehung der *Homogentisinsäure* aus Phenylalanin und Tyrosin wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



(Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 241—44. 6/10. [24/7.] 1922. Osaka, Med.-Chem. Inst. d. Med. Akad.)

GUGGENHEIM.

**J. W. Capstick und T. B. Wood**, *Der Verlauf des Stoffwechsels nach der Nahrungsaufnahme beim Schwein.* Mit großer Annäherung folgt der Ruhestoffwechsel des Schweines im Hunger auch bei starken Variationen im Alter und Gewicht des Tieres und der Temp. der Umgebung der gleichen Kurve. Das Absinken des Stoffwechsels nach der Nahrungsaufnahme bis zum Grundumsatz erfolgt stets gleichartig und zwar nach einer logarithmischen Kurve. Man kann daher den Grundumsatz (Ruhestoffwechsel) aus einer einzigen Beobachtung feststellen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 94. 35—49. 1/8. [3/5.] 1922. Cambridge, Inst. of animal nutrition.)

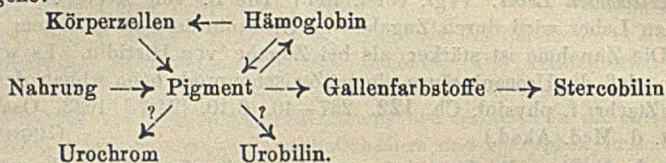
ARON.

**Roger S. Hubbard und David C. Wilson**, *Ein Versuch über die Absorption rektal zugeführter Glucose.* Als Maßstab diente das sofort einsetzende Sinken einer durch geeignete Kost hervorgerufenen Acetonurie. (Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. 19. 292—94. 1922. New York, Clifton Springs Sanit.; Ber. ges. Physiol. 14. 500. Ref. STRAUSS.)

SPIEGEL.

**Stefan Ederer**, *Die Kreatininausscheidung bei Säuglingen und Kindern*. Der Kreatininkoeffizient (mg Kreatinin pro kg Körpergewicht) beträgt beim n. Säugling 8,1—11,4, beim schlecht gedeihenden 5,8—7,9, bei hypertonicen bis 16,2, bei hypotonischen (2 Fälle) 2,96—4,4. Bei Kindern von 2—6 Jahren war er 7,4—16,9, von 7—10 Jahren 14,6—20,5, dann wie bei Erwachsenen. Kongenitale Lues beeinflusst ihn nicht, Infantilismus, Dystrophia adiposogenitalis und besonders progressive Muskeldystrophie zeigten sehr niedrige Werte. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 23. 157 bis 168. 1922. Preßburg, Ung. Univ.-Kinderklinik. Budapest, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 501—2. Ref. ARON.) SPIEGEL.

**G. H. Whipple**, *Pigmentstoffwechsel und Hämoglobinregeneration im Organismus*. (Vgl. HOOPER und WHIPPLE, Amer. Journ. Physiol. 43. 290; C. 1922. III. 892.) Vf. begründet die Auffassung, daß der Pigmentstoffwechsel nach folgendem Schema vor sich gehe:



An Resorption von Stercobilin aus dem Darm glaubt er nicht. B. der Gallenfarbstoffe kann ohne Beziehung zum Hämoglobinzerfall erfolgen, aus Bestst. des Stercobilins dürfen daher keine Schlüsse auf Blutzerfall gezogen werden. (Arch. of internal med. 29. 713—31. 1922. San Francisco, Univ. of California; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 14. 502—5. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

**Hans Fischer und F. Reindel**, *Über Hämatoïdin*. Hämoglobin kann unter Abspaltung des Fe und des Eiweißes in Gallenfarbstoff und Gallenfarbstoffderiv. übergeführt werden, wodurch die Möglichkeit des Entstehens eines Ikterus ohne Beteiligung der Leber gegeben ist. (Münch. med. Wchschr. 69. 1451—52. 13/10. 1922. München, Techn. Hochsch.) FRANK.

**J. Carles, H. Blanc und Fr. Leuret**, *Ergänzende Mitteilung über die Ausscheidung der Medikamente durch die Darmschleimhaut*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 181; C. 1922. III. 1064.) Diese Ausscheidung wird ferner nachgewiesen für *Blei-acetat*, *Na-Kakodylat* und *HgJ<sub>2</sub>*, sie war nicht nachweisbar für *Ag-* und *Bi-Salze* und *Na-Salicylat*. Unter gleichen Umständen scheint der Dickdarm, abgesehen vielleicht von den Verhältnissen bei Fe, mehr als der Dünndarm auszuschcheiden. (C. r. soc. de biologie 87. 521—23. 15/7. [4/7.\*] 1922. Bordeaux, Lab. de thérap. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

**J. Carles, H. Blanc und Fr. Leuret**, *Mitteilung über die supplementäre Rolle der Darmschleimhaut bei der Ausscheidung der Medikamente*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Unterdrückung der Nierenfunktion wird von injiziertem *Fe-Tartrat*, das sonst hauptsächlich durch die Niere ausgeschieden wird, ein beträchtlicherer Teil durch den Darm, besonders den Dickdarm, eliminiert. Es finden sich dann ferner im Gegensatz zu den Beobachtungen am n. Tiere große Mengen Fe in Leber und Milz. (C. r. soc. de biologie 87. 524—25. 15/7. [4/7.\*] 1922. Bordeaux, Lab. de thérap. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

**J. Carles, Fr. Leuret und H. Blanc**, *Ergänzende Mitteilung über das Schicksal der in den Organismus injizierten Medikamente*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 184; C. 1922. III. 1064.) Verss. mit *Na-Salicylat*, *Elektrargol*, *Protargol*, *basischem Bi-Nitrat*, *Pb-Acetat*, *Na-Kakodylat* zeigen teils schnelle Assimilation (*Salicylat*, *Ag-Salze*), teils fast (*Pb-Salz*) oder ganz (*Bi-Salze*) fehlende Absorption. Das *Kakodylat* wird ziemlich schnell assimiliert, Niere und Pankreas werden von Vf. als wichtige Ausscheidungswege dafür betrachtet. Die *Pb-Salze* scheinen sich

langsam durch den ganzen Organismus zu verbreiten, das Salicylat nur durch Galle und Harn ausgeschieden zu werden. Die Ag-Salze wurden nirgends wiedergefunden. (C. r. soc. de biologie 87. 523—24. 15/7. [4/7.\*] 1922. Bordeaux, Lab. de thérap. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

**D. Albela**, *Über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf die Phagozytose*. Während und nach der Quarzlampebestrahlung war die phagozytische Zahl gegen Staphylokokken fast denselben Schwankungen unterworfen wie bei n., unbestrahlten Tieren; die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ist also ohne überzeugenden Einfluß. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1347. 6/10. 1922. Kaiser WILHELM-Akad. f. ärztl.-soziales Versorgungswesen.) FRANK.

**Georg Szmö**, *Ein mit Röntgenstrahlen behandelter Fall von Ikterus*. Klinischer Bericht. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1379—80. 13/10. 1922. Budapest.) FRANK.

**H. Kionka**, *Die Bedeutung der Kolloide für Arzneiwirkungen*. Inhalt einer Vorlesung über die Bedeutung der Kolloidchemie für die Pharmakologie. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1371—73. 13/10. 1922. Jena, Univ., Pharmakol. Inst.) FRANK.

**Robert Meyer-Bisch**, *Über die Wirkung parenteral verabfolgten Schwefels*. Bestätigung der früheren Ergebnisse (vgl. Klin. Wchschr. 1. 575; C. 1922. I. 1086) Zur Vermeidung unangenehmer Nebenwrkkg. wird die Injektionsdosis möglichst verkleinert, meist auf 3—5 mg S. Danach steigt die N-Ausfuhr nicht an und wird der Neutral-S prozentual vermehrt, der Wasserhaushalt im Sinne einer Anreicherung mit Gewichtsanstieg verändert. Ausdehnung der S-Therapie auf seröse Pleuritis ergab auffallende Beschleunigung der Resorption unter Ansteigen des  $\text{SO}_2$ -Spiegels im Punktat. — Unters. der Rückenmarksfl. ergab wesentlich höheren  $\text{SO}_2$ -Gehalt darin als im Blutserum. (Ztschr. f. klin. Med. 94. 237—67. 1922 Göttingen, Med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 14. 559—60. Ref. MEYER-BISCH.) SPIEGEL.

**E. V. Mc Collum**, **Nina Simmonds** und **J. Ernestine Becker**, *Über eine Form von Augentzündung, die durch eine unzureichende Mischung des anorganischen Teiles der Kost entsteht. Eine Augentzündung, die nicht durch Mangel an fettlöslichem A entsteht und durch dessen Verabreichung nicht heilbar ist*. Bei Ratten tritt außer der bekannten durch Mangel an fettlöslichem A hervorgerufenen Augentzündung noch eine ähnliche Erkrankung auch bei Verabreichung großer Mengen dieses Faktors auf. Anscheinend beruht diese Augentzündung, die sich äußerlich nur schwer von der anderen Form unterscheiden läßt, auf einem ungeeigneten Mischungsverhältnis der anorganischen Bestandteile der Kost. Stets zeigten die zur Augentzündung führenden Kostformen einen hohen Cl-Gehalt; möglicherweise ist auch ein hoher Na-Gehalt schädlich. Ca- und Mg-Überschuß in der Nahrung ruft sicher keine Xerophthalmie hervor. (Journ. Biol. Chem. 53. 313—21. August [6/6.] 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

**Paul Bernhard**, *Über das Indikationsgebiet der Chlorcalciumtherapie*. Ca, intravenös eingeführt, wirkt unbedingt auf vasotonische Erscheinungen, insbesondere auf Bronchialasthma, günstig ein, vorübergehend auch auf Lungenödem, jedoch ist eine Dauerzufuhr des Mittels anzustreben. Die Wrkg. bei Blutungen war oft unbefriedigend. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1375—76. 13/10. 1922. Mülheim a. Ruhr, Marienhosp.) FRANK.

**Ferdinand Mattansch**, *Beitrag zur Kieselsäurebehandlung der chronischen Lungentuberkulose*. Mit Silistren, dem Tetraglykolester der Kieselsäure (Hersteller Farbenfabriken vorm. Fiedr. Bayer & Co., Elberfeld) als die spezifische Behandlung unterstützendem Mittel hat Vf. gute Resultate erzielt. (Wien. med. Wchschr. 72. 1670—73. 14/10. 1922. Wien, Städt. Krankenh.) FRANK.

**C. Schaefer**, *Zur Behandlung der Tuberkuloseinfektion mit Tebelon*. Mit Injektionen von Tebelon, Ölsäureisobutylester, wurden bei der Behandlung von Kindern

mit latenter Tuberkuloseinfektion günstige Erfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1380—81. 13/10. 1922. Görlitz.) FRANK.

C. D. Snyder und L. E. Martin, *Gefäßreaktion auf Epinephrin in Durchströmungen von verschiedener Wasserstoffionenkonzentration. II. Das Portalvenensystem der Leber.* (Vgl. SNYDER u. ANDRUS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 1; C. 1920. I. 20.) Verss. an niederen Vertebraten zeigten, daß Änderung der [H] in Durchströmungsfl. den Ausschlag gibt, ob eine minimale Menge Epinephrin drucksteigernd oder -senkend, erregend oder hemmend wirkt. Dies erklärt die bei Säugetieren gemachten Beobachtungen, daß zuweilen durch Epinephrin ein Sinken des allgemeinen Blutdrucks oder eine Zunahme des Vol. in einem Teile stattfindet. (Amer. Journ. Physiol. 62. 185—91. 1/10. [11/7.] 1922. JOHNS HOPKINS Med. School.) SPIEGEL.

M. Weiss, *Zur Behandlung der Hämoptöe.* Durch subcutane Injektion von großen Dosen Campher in Form von 25%ig. Oleum camphoratum hat Vf. bei einer größeren Zahl schwerster Lungenblutungen sehr gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Wchschr. 72. 1718—19. 21/10. [6/10.\*] 1922.) FRANK.

J. F. Heymans und C. Heymans, *Hyperthermie und Vermehrung des Atemvolumens und der Ausscheidung von Kohlensäureanhydrid durch Methylenblau.* Verss. an Hunden (Katzen unzuverlässig, Kaninchen ganz ungeeignet). 4,6 cg Methylenblau pro kg Körpergewicht. Die Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß die Methylenblauhyperthermie durch Anregung des Zellstoffwechsels, direkt durch katalytische Beschleunigung von Oxydationsvorgängen oder indirekt über das Nervensystem, hervorgerufen wird. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 26. 443—84. 1922. Gent, Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 564. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

S. P. Sawodskoj, *Untersuchungen an den Coronargefäßen des isolierten menschlichen Herzens.* Adrenalin 1:1000000 und 1:500000 verengt die Coronargefäße nicht, erweitert sie sogar etwas, Histamin (Imido ROCHE) 1:500000 und Nicotin 1:5000 verengen deutlich, Coffein 1:1000 bis 1:2000 und Campher 1:2500 erweitern. (Ssetschenoffs russ. physiol. Journ. 3. 219—30. 1921. Petrograd, Mil.-Med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 14. 529. 1922. Ref. PETROW.) SPIEGEL.

Oskar Löwinger, *Über Novatropin.* Novatropin, Methyl-Homatropin der Chinoin A. G., Wien, ist 30—50fach weniger giftig als Atropin und soll dem Atropinum sulfuricum in der Wrkg. gleichkommen. Toxische Nebenwrkgg. sind nicht beobachtet worden. Vf. hat damit bei Behandlung der Hyperacidität und Neurose des Magens gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Wchschr. 72. 1716—18. 21/10. 1922. Wien, Allgem. Poliklin.) FRANK.

S. de Boer, *Über die Wirkung von Chinin bei Vorhofflimmern. Ein therapeutisches Paradoxon.* (Vgl. Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. 642; C. 1922. I. 890.) Vf. bestätigt die vielfach gemachte Beobachtung, daß Chinin den Herzschlag verzögert und die Reizbarkeit des Herzmuskels herabsetzt, stellt auch fest, daß es die Dauer des Refraktärstadiums der Kammer verlängert. Die Verlangsamung des Herzschlags war viel bedeutender als nach Einw. von Veratrin, Digitalis, Antiarin oder BaCl<sub>2</sub>. Therapeutisch wirkt Chinin durch Aufhebung des Vorhofflimmerns. Der Mechanismus dieser Wrkg. erklärt sich hauptsächlich durch die Verlängerung des Refraktärstadiums. Dies bedingt eine Verschlechterung des metabolen Zustandes im Herzmuskel. Danach würde also Chinin, und auch Chinidin in paradoxer Weise wirken. Vf. erhebt daher Bedenken gegen die therapeutische Verwendung von Chinidin bei Vorhofflimmern und rät zu Mitteln, die das Refraktärstadium verkürzen und den metabolen Zustand des Vorhofsmuskels bessern. Dadurch wird die Kontraktilität und zugleich die Geschwindigkeit der Reizleitung durch die Vorhöfe erhöht. Die Erregungswelle wird dann nicht mehr verlangsamt und ruckweise in einer Richtung kreisen, sondern sich schnell nach allen Seiten

fortpflanzen. Man würde Vorhofflimmern auf zweierlei Weise aufheben, nämlich durch Verschlechterung oder durch Besserung des metabolen Zustandes der Vorhöfe. Beim entbluteten Froschherzen konnte Vf. durch einen direkt nach Ablauf des Refraktärstadiums verabfolgten Induktionsschlag nur dann Flimmern hervorrufen, wenn der metabole Zustand der betreffenden Herzabteilung bis zu einem bestimmten Grade verschlechtert war. Vor diesem Zeitpunkt war dies nicht möglich, weil der metabole Zustand zu günstig war. Das Erzeugen von Flimmern war aber auch nicht möglich, wenn der metabole Zustand zu schlecht war. Auf dieses Stadium bringt man die Vorhöfe, wenn man das Vorhofflimmern durch Chininpräparate zur Genesung bringt. Chinin bewirkt mit der Verlängerung des Refraktärstadiums auch eine Verlangsamung der Erregungswelle durch die Vorhöfe. Infolge Wechsels in der Richtung der Erregungswelle während des Flimmerns wird ein bestimmtes Muskelgebiet schließlich nicht zur Kontraktion gebracht. Bei Verabfolgung von Chininpräparaten bleibt während jeder Zirkulation der Erregungswelle ein viel größeres Gebiet des Vorhofmuskels schlaff. Somit wird in Wirklichkeit der von der Erregungswelle während jeder Zirkulation zurückgelegte Weg kleiner und die Dauer des Refraktärstadiums größer. Beide Faktoren begünstigen das Aufhören des Flimmerns. Chininpräparate wirken in einem Teil der Fälle nicht, weil eine gewisse Prädisposition vorliegt; das Flimmern wird wohl beendet, beginnt aber gleich darauf (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 94. 314—26. 11/8. [20/1.] 1922. Amsterdam, Pathol. Inst.)

LEWIN.

H. Zuntz und B. Vogel, *Pilocarpin und Blutbild.* Bei Hunden bewirken 1,1 bis 1,5 mg Pilocarpin pro kg Körpergewicht allgemeine Leukocytose. Der Hämoglobingehalt steigt entsprechend der Bluteindickung durch Säfteverlust, und zwar um 10—30%. Der Säfteverlust erklärt sich aus Harn- und Schweißsekretion, wie aus der perspiratio insensibilis. Zwischen der Zunahme der Leukocyten und der des Hämoglobingehaltes besteht kein Parallelismus. Bei Menschen bewirkte Pilocarpin eine geringe Zunahme der Leukocyten. Milzextirpation hatte keinen Einfluß auf die Rk. gegenüber Pilocarpin. Durch *Atropin* wird die Wrkg. des letzteren aufgehoben. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 159—63. 19/8. [4/4.] 1922. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.)

LEWIN.

M. Tiffeneau, *Pharmakologische und pharmakodynamische Studie über die Strophanthusglucoside: Strophanthin und Ouabain.* III. Über die Giftigkeit des Ouabains. (I. u. II. vgl. Bull. Sciences Pharmacol. 29. 63; C. 1922. III. 936.) Bei subcutaner Einverleibung ist Ouabain beim Kaninchen  $1\frac{1}{2}$  mal so toxisch wie kristallisiertes Strophanthin, beim Meerschweinchen umgekehrt. Diese Abweichung leitet Vf. her von der leichten Zersetzbarkeit des Strophanthins. Sicherer ist die Best. der Toxicität bei intravenöser Einverleibung. Dabei ist kristallisiertes Strophanthin toxischer als Ouabain, letzteres toxischer als amorphes Strophanthin. Die letale Dosis für Ouabain ist für Präparate jeglicher Herkunft 0,15 mg pro kg Körpergewicht. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 244—49. Mai 1922. Paris, Faculté de Méd.)

LEWIN.

Falkenheim und Gottlieb, *Zum Problem der Tuberkulosebehandlung auf percutanem Wege.* III. Über das Verhalten der Serumlipase bei Tuberkulose und Ektebinbehandlung. Klinische Verss. an n. und tuberkulösen Kindern ergaben, daß es gelingt, durch percutane Einreibung von Ektebin auf die Serumlipase einzuwirken, deren quantitative Verh. mit dem tuberkulösen Prozeß und seiner Besserung in engster Beziehung steht. Soweit die Stärke der lipolytischen Kraft des Serums ein Maß der Reaktionsfähigkeit darstellt, beweist ihre Zunahme bei der Ektebinbehandlung die vermehrte Abwehrtätigkeit des Organismus. (Münch. med. Wchschr. 69. 1427—29. 6/10. [11/6.\*] 1922. Heidelberg; g. Kinderklin.)

FRANK.

**Miga**, *Die leukocytäre Reaktion im Blute auf parenterale Einführung von Trypsin und Pankreassaft*. Nach parenteraler Einführung von aktivem Trypsin und aktiviertem Pankreassaft entsteht zunächst Hypoleukocytose, dann starke Hyperleukocytose, nach gekochtem Trypsin und nichtaktiviertem Pankreassaft in viel schwächerem Grade. Bei tödlichem Verlaufe wird die Hyperleukocytose durch neuerlichen Absturz der Leukocytenzahl ersetzt, der bis zum Tode des Tieres dauert. Im Stadium der Hypoleukocytose werden im Blute verschiedene Zerfallformen von mehrkernigen Leukocyten beobachtet (Leukocytolyse); die mononucleären und eosinophilen Formen werden prozentual häufiger angetroffen. Nach wiederholten Injektionen erscheinen im Blute Myelocyten und steigt die Zahl der großen Monocyten und der Übergangsformen ständig. (Ssetschenoffs russ. physiol. Journ. 3. 41—43. 1921; Ber. ges. Physiol. 14. 515. 1922. Ref. PETROW.) SPIEGEL.

**F. G. Banting** und **C. H. Best**, *Pankreasextrakte*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 62. 162; C. 1922. III. 1271.) Fötale Rinderpankreas, nach bestimmter Behandlung auch solches von erwachsenen Tieren, liefert Extrakte von hoher antidiabetischer Kraft. Bei pankreaslosen Hunden nimmt nach intravenöser oder subcutaner Anwendung des Extraktes Blutzuckergehalt und tägliche Zuckerausscheidung ab; ein pankreasloser Hund blieb bei täglicher Injektion 70 Tage am Leben. Kochen bei stark saurer Rk. zerstört die antidiabetische Wrkg., Trikresol schädigt sie nicht. Wrkg. der Injektion auf Blutdruck (Herabsetzung) ist von kurzer Dauer. Proteolytische Wrkg. hat der Extrakt nicht. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 464 bis 472. 1922. Toronto [Canada], Univ. of Toronto; Ber. ges. Physiol. 14. 499. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

**A. Weber**, *Einfluß einer Substanz, die aus dem Fertilisin der Eier eines Fisches extrahiert ist auf die Entwicklung der Eier eines Batraciers*. Verpflanzt man die Eier von Batraciern in die Bauchhöhle erwachsener Tiere derselben oder anderer Arten, so findet man als Zeichen narkotischer Wrkg. eine beträchtliche Verlangsamung der Zellteilung, und bei längerem Verweilen wird das Ei tiefgreifend verändert, es tritt Cytolyse auf. Suspendiert man in einem aus den Eiern von *Leuciscus rutilus* L. nach einem modifizierten Verf. von ROBERTSON und WOODWARD hergestellten Fertilisin befruchtete Eier von *Triton alpestris*, so wird innerhalb 15 Stdn. die Entw. stark verzögert, und sie sterben schließlich schnell ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1736—38. 26/6.\* 1922.) SCHMIDT.

**Curt Pariser**, *Über Rejuven, ein Steinach-Präparat*. Mit *Rejuven*, einem alle Wirkungskomponenten der Generationsorgane enthaltenden Organpräparate in Tablettenform (Hersteller Chem. Fabrik Dr. Laboschin, Berlin), sind nach Angabe des Vf. gute Erfolge bei Bekämpfung von Alterserscheinungen, Impotenz u. dgl. erzielt worden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1384—85. 13/10. 1922. Berlin-Woltersdorf.) FRANK.

**N. Hirschman**, *Die „standardized dosage“-Methode bei Gebrauch von Scopolamin-Morphin während der Geburt*. Die gefährlichste Zeit für das Kind ist von der 2. Stde. bis 3½ Stde. nach der letzten *Morphin*injektion. 5 mg *Heroin* verursachen keine Atemschädigung des Kindes. Zusatz von 0,4 mg *Atropinsulfat* zur ersten *Morphin-Scopolamin*injektion vermindert die Gefahr, dabei wird die Amnesie der Mutter eher verstärkt. Am empfehlenswertesten ist 12,5 mg *Morphin* mit 0,6 mg *Scopolamin* und 0,4 mg *Atropin* als erste Injektion, dann stündlich 0,125 mg *Scopolamin*. Statt *Morphin* kann 5 mg *Heroin* oder 30—40 mg „*Omnopon*“ genommen werden. (Brit. Medical Journal 1922. II. 669—72. 14/10. 1922. Edinburgh.) MÜ.

**A. F. Martin**, *Über Erhaltung von „Geburtsanästhesie“ durch Infundibulin und Chloroform*. Nach Gebrauch von *Morphin*, *Heroin* oder ähnlichem stört die Abschwächung der Wehentätigkeit und die mangelhafte Mithilfe der Mutter bei der Geburt. Man sieht schnelleren Geburtsverlauf, wenn man 0,5 ccm *Infundibulin*

injiziert und mit Beginn der kräftigen Wehen regelmäßig ein wenig  $\text{CHCl}_3$  atmen läßt. Man wiederholt dann die Infundibulininjektionen jede  $\frac{1}{2}$  Stde. (Brit. Medical Journal 1922. II. 672—74. 14/10. 1922. Bradford.) MÜLLER.

Erwin Forster, *Über Erfolge mit Thorium-X-(Doramad-) Salbe*. Bericht über gute Erfolge mit Doramad-Salbe bei hartnäckigen Fällen von Sycosis vulgaris, chronischen Ekzemen und anderen Hautaffektionen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1385 bis 1386. 13/10. 1922. BUER.) FRANK.

Lloyd D. Felton und Katherine M. Dougherty, *Die organotropen, bakteriotropen und leukocytotropen Wirkungen bestimmter organischer Substanzen*. Abkömmlinge der Triphenylfarbstoffe und -leukobasen, des Safranins, Phenazins, der Chinone und Cinchone zeigen keinen Parallelismus zwischen ihrer bakteriotropen (Staphylococcus) und ihrer organotropen und leukocytotropen Wirksamkeit. Dagegen zeigen Hydrochininchloracetylaminidhydrochlorid, Dihydrochinin-p-chloracetylaminophenolhydrochlorid, Dihydrochinin-m-chloracetylaminophenolhydrochlorid, Dihydrochinin-4-chloracetylaminopyrocatecholhydrochlorid und Optochin in ihrer therapeutischen Dosis deutliche chemotaktische Wrkg. gegenüber den Leukocyten, wenn sie Mäusen intraperitoneal injiziert werden. (Journ. Exp. Med. 36. 163—79. 1/8. [1/3.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research) SCHMIDT.

Massy, *Das ätherische Öl der Atlasceder*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer früheren Abhandlung (La Parfumerie moderne 15. 129; C. 1922. III. 925). (Chimie et Industrie 8. 464—65. Aug. 1922.) SPIEGEL.

Martin Schneider, *Zur Behandlung des septischen Abortes*. In Fällen, wo nach der Ausräumung das Fieber nicht alsbald Tendenz zum Abfall zeigt, werden vom Vf. intravenöse Injektionen angewendet, früher hauptsächlich von Kollargol, Dispargen, Vuzin, neuerdings ausschließlich von *Trypaflavin*. In schweren Fällen meist wirkungslos, zeitigte es vielfach unverkennbare Erfolge. Solche wurden auch bei Puerperalfieber u. kryptogenseptischen Infektionen beobachtet. Ausgesprochene Peritonitisfälle und Fälle, bei denen sich hämolytische Streptokokken im Blute fanden, blieben unbeeinflusst. Auch bei männlicher Gonorrhoe wurde sicherer Erfolg nicht gesehen. (Med. Klinik 1922. Nr. 39. 2 Seiten. Zittau, Stadtkrankenh. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

G. Giemsa, *Die Chemotherapie der Syphilis durch Wismutverbindungen*. Vf. verwendete ein von HORTE und GANS zur Behandlung der Lues empfohlenes Bismutyltartrat besonderer Darstellungsweise. Die vorläufigen Verss. ergaben für Bi-Verbb. eine ganz bedeutende antiluetische Wrkg. Nicht beeinflusst wurden im Mäuseverf. Spirochäten des Rückfallfiebers und Naganatrypanosomen, selbst nicht durch große Dosen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1452—53. 13/10. [22/9.\*] 1922. Hamburg.) FRANK.

Martin Mayer, *Über das neue Trypanosomenheilmittel „Bayer 205“ und seine Bedeutung für die chemotherapeutische Forschung*. „Bayer 205“ ist eine kompliziert zusammengesetzte organische Verb., die weder Hg, As, Sb noch sonstige therapeutisch wirksame anorganische Stoffe enthält. In Laboratoriumverss. heilte es Trypanosomeninfektionen schon in ganz geringen Dosen, die giftigen liegen bedeutend höher. Es kann subcutan, intravenös, intraperitoneal, intralumbal, oral angewendet werden und schützt, einmal in gehöriger Dosis einverleibt, Laboratoriumstiere monatelang gegen Neuinfektionen. Durch Fütterung an Hunden und Ziegen konnte der Übergang von „205“ ins Serum nachgewiesen werden, in welchem es an die Eiweißkörper, insbesondere an die Albumine, gebunden wird, es war ferner im Harn und in der Milch in noch wirksamer Form nachweisbar. In höheren Dosen wirkt es hämolytisch und hämorrhagisch und vor allem toxisch auf die Nieren. Beim Menschen kann im Gefolge von Einspritzungen mit „205“ Albuminurie auftreten, die bisher aber auch nach starken Dosen stets gutartig verlaufen ist und

nach einigen Wochen zu verschwinden pflegt. Am empfindlichsten zeigten sich Pferde. Praktisch bewährt hat sich das Mittel vor allem bei Heilung u. Prophylaxe der Schlafkrankheit und bei durch Trypanosomen verursachten Tierseuchen (Beschälkrankheit der Pferde u. Surra der Pferde u. Rinder). (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1335—37. 6/10. 1922. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) FRANK.

**K. Baumann**, *Barium in Leichenteilen*. Ein Puddingpulver enthielt 2,34% BaCO<sub>3</sub>. An dem daraus bereiteten Pudding starb eine Person, in deren Organen gefunden wurden mg BaSO<sub>4</sub>: Magen, Leber, Nieren 40,0, Harn 29,0, Dünn- und Dickdarm 65,0, Herz, Lunge, Milz 11,5, insgesamt 145,5, entsprechend 123,0 mg BaCO<sub>3</sub>. Im Blute war kein Ba nachweisbar. (vgl. KRAFFT, Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 42. 390; C. 1922. I. 1085.) (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 43. 383. 15/6. [8/5.] 1922. Recklinghausen, Unters.-Amt) RÜHLE.

**S. M. Rabinovitch**, *Biochemische Studien in einem tödlich verlaufenen Fall von Methylalkoholvergiftung*. Im Blute starke Zunahme von Harnstoff, Kreatinin, Zucker, P, Acidose; zunehmende Cyanose war nicht durch B. von Methämoglobin, sondern durch den sehr geringen O<sub>2</sub>-Gehalt des Blutes bedingt. Sektion zeigte parenchymatöse Nephritis, trübe Schwellung von Herz und Leber, Bronchopneumonie. In den Geweben konnte CH<sub>3</sub>OH 6 Tage nach Einnahme nachgewiesen werden. (Arch. of internal med. 29 821—27. 1922. Montreal, Gen. Hosp.; B.-r. ges. Physiol. 14. 562. Ref. LOEWY) SPIEGEL.

**Joseph Stukowski**, *Giftigkeit aromatischer Nitroverbindungen (Dinitrobenzol)*. Klinische Beschreibung von Vergiftungsfällen mit Dinitrobenzol bei 9 Arbeitern, die sich die Vergiftung bei Entfernung des Sprengstoffes aus Granaten mittels h. W. zugezogen hatten. Die Symptome bestanden in starker Dyspnoe, Cyanose des Gesichts und brauner Verfärbung der Haut. In allen Fällen kehrte nach Aderlaß und Zuführung von O<sub>2</sub> das Bewußtsein bald zurück, nach längstens 8 Tagen waren alle geheilt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1377—79. 13/10. 1922. Breslau, Allerheiligenhospital) FRANK.

**F. Herzog** und **A. Roscher**, *Hämatologische Untersuchungen bei experimenteller Kollargol- und Salvarsanvergiftung. Ein Beitrag zur Genese der Zellen des Knochenmarkes*. Bei Kaninchen bewirkt die chronische Vergiftung mit hohen Dosen Kollargol eine progrediente Anämie ohne wesentliche Veränderungen des weißen Blutbildes, im Gegensatz zu entsprechenden tiefgehenden Veränderungen beim Menschen. Die Vergiftung setzt einen starken Reiz im Knochenmark und führt zu intensiver Neubildung von Erythrocyten, von Granulocyten und Jugendformen. Neosalvarsan bewirkt keine deutliche Veränderung des Blutbildes und keine Aleukie, wie beim Menschen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin. 29. 224—45. 19/8. [6/4.] 1922. Greifswald, Med. Univ.-Klin.) LEWIN.

**H. Pfeiffer** und **F. Ständenath**, *Zur Kenntnis der Trypsinvergiftung und verwandter Zustände*. Trypsin verliert durch Adsorption an Kohle seine Giftigkeit. Durch Tuscheinjektionen vorbehandelte Mäuse, Meerschweinchen und Kaninchen waren gegen mehrfach tödliche Dosen von Trypsin geschützt, wenn letzteres intraperitoneal, nicht aber, wenn es vom Unterhautzellgewebe aus eingeführt wurde. Die Erklärung der Wrkg. durch Annahme einer Hemmung der Aufnahme des Ferments aus mechanischen Gründen oder durch Bindung an den teilweise in der Bauchhöhle ausgeflockten Tuscheschlamm wird von Vf. abgelehnt. Wurden nämlich Tiere intraperitoneal mittels minderwertiger Tusche vorbehandelt, wobei reichliche Mengen von Tuscheschlamm in der Bauchhöhle blieben, oder wurde dem Fermente Tusche beigemischt, die in der Bauchhöhle ausflockte, so trat kein Schutz gegen das Ferment ein. Entscheidend ist bei der Schutzwrkg. die Ladung des Reticuloendothels von Leber, Milz und vielleicht Knochenmark mit Tusche. Trotz gelungener Ladung von der Bauchhöhle oder vom Kreislauf aus bleibt der Schutz



meist aus, wenn tödliche Trypsinmengen in das Unterhautzellgewebe gebracht werden. Das kann daran liegen, daß die Tusche sich im Reticuloendothel des Bindegewebes und der Lymphapp. fast gar nicht niederschlägt, oder daß das Trypsin von den Gefäßendothelien aufgenommen wird, die sich gleichfalls nicht mit Tusche laden. Entscheidend waren die Verss. mit dem weit weniger als Tusche spezifisch wirkenden Ladungsmittel Pyrrolblau. Damit vorbehandelte Mäuse waren entsprechend der geringeren Ladung der Leber und Milz weniger geschützt, als nach Vorbehandlung mit Tusche. Entscheidend war immer der Grad der Leber- und Milzladung, doch nicht die Natur des gestapelten Stoffes. Selbst bei hochgradiger Pyrrolblau-stapelung im Unterhautzellgewebe, in Muskeln und Lymphdrüsen waren die Tiere nicht geschützt gegen subcutan eingeführtes Trypsin. Das Reticuloendothel dieser Organe ist also nicht der Angriffspunkt des Ferments. Ferrum oxydatum saccharatum wird in mittleren Dosen von der Bauchhöhle der weißen Maus aus vorwiegend im Netz, in den periportalen und peribronchialen Lymphdrüsen und in der Milz, fast gar nicht in der Leber und Lunge und den übrigen Organen gestapelt. Solche Tiere sind weitgehend geschützt gegen intraperitoneale, nicht gegen subcutane Fermentvergiftung. Neben der Leber spielt also auch die Milz eine wichtige schützende Rolle. Der Schutz durch Tusche, Pyrrolblau und kolloidales Fe richtet sich gegen das Ferment selbst, nicht gegen seine Verdauungsprodd. Es erfolgt kein Schutz gegen intraperitoneale Peptonvergiftung. Auch bei Hämolysevergiftung fanden Vff. einen weitgehenden Schutz gegen tödliche Gaben von der Bauchhöhle aus. Bei Retentionsanämie, beim photodynamischen Lichttod und bei Hautverbrühungen versagte der Schutz. (Klin. Wchschr. 1. 1933—35. 23,9. 1922. Graz, Inst. f. allg. Pathol.)

LEWIN.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Albert H. Ebeling und Albert Fischer, *Gemischte Kulturen von Reinkulturen von Fibroblasten und von Epithelzellen*. Von einer 2 Monate alten Kultur von Epithelzellen und einer 10 Jahre alten von Fibroblasten wird eine gemeinsame Kultur angelegt und durch mehrere Generationen gezüchtet. Färbung nach VAN GIESON zeigt beide Zellarten unverändert selbständig nebeneinander, die Epithelzellen haben sich als Tubuli angeordnet. (Journ. Exp. Med. 36. 285—89. 1/9. [5.5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research)

SCHMIDT.

Mouriquand, Michel und Bertoye, *Wirkung der Ausbildung einer Infektion mit dem Kochschen Bacillus auf den Verlauf des experimentellen Skorbut beim Meerschweinchen*. Wurden Meerschweinchen bei einer skorbutverhütenden Kost mit wenig virulenten Bacillen geimpft, so starben sie an typischer Tuberkulose, ohne daß sich irgendwelche Skorbutsymptome einstellten. Meerschweinchen, die bei einer Skorbut erzeugenden Kost mit Tuberkelbacillen geimpft wurden, erkrankten an Skorbut und gingen daran zugrunde, ohne daß die Infektion irgendwie den Verlauf des Skorbut beschleunigte; die infizierten Tiere lebten eher noch etwas länger und erkrankten noch etwas später als die nichtinfizierten Kontrolltiere bei skorbuterzeugender Kost. (C. r. soc. de biologie 87. 537—38. 15/7. [3/7.\*] 1922. Lyon, Lab. f. Pathol. u. allg. Therap. d. Med. Fak.)

ARON.

G. Wolff, *Neue Forschungen über die Maul- und Klauenseuche*. Bespricht erfolgreiche Verss. WALDMANNs, das Virus auf Meerschweinchen zu übertragen. (Brennereiztg. 39. 34. 7/2. 1922.)

LEWIN.

B. A. McSwiney und S. L. Muchlow, *Der Ursprung der elektrischen Änderung im Muskel*. Wenn man die elektrischen Entladungen, die eine längere Reizung des Nerven begleiten, summiert, indem man eine geschädigte und eine ungeschädigte Stelle des isometrisch arbeitenden Muskels verbindet, so müßte die gesamte elektrische Änderung im Muskel sich wie die Wärmeproduktion verhalten, wenn die

B. von Milchsäure bei der Zuckung die Ursache beider Erscheinungen wäre. Die Vers. zeigen aber, daß die Beziehungen zwischen den elektrischen Vorgängen und der Dauer oder der Frequenz des Reizes ganz andere sind. (Journ. of Physiol. 56. 397—403. 18/10. 1922. Manchester, Dep. of Physiol.) MÜLLER.

H. E. Roaf, *Weitere Bemerkung zur Acidität des Muskels bei aufrecht erhaltener Kontraktion.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie B 93. 406; C. 1922. III. 794.) Bei Nachprüfung seiner Methode fand Vf. einen Fehler in der Technik der Anwendung einer  $MnO_2$ -Elektrode. Die Elektrode war nicht derartig geschützt, daß eine Berührung mit dem Muskel verhütet wurde. Bei zunehmender Spannung des Muskels neigte dieser dazu, sich zwischen den beiden Fixationspunkten zu strecken, wobei er mit einer frischen Fläche der Elektrode in Berührung kam. Vf. gibt zu, daß seine Methode nicht befriedigend ist, um die B. von Säure im Muskel zu erklären. (Proc. Royal Soc. London Serie B 94. 83. 1/8. [1/7.] 1922.) LEWIN.

Alfred F. Hess, L. J. Unger und A. M. Pappenheimer, *Experimentelle Rachitis bei Ratten.* III. *Die Verhütung der Rachitis bei Ratten durch Bestrahlung mit Sonnenlicht.* (II. Vgl. HESS, MC CANN und PAPPENHEIMER, Journ. Biol. Chem. 47. 395; C. 1921. III. 1329.) Die bei einer an Ca ausreichenden, aber an P armen Kost bei Ratten regelmäßig entstehenden rachitischen Störungen können durch 15—30 Min. lange Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht verhütet werden. Die Schutzwirkg. des Sonnenlichtes entspricht der einer Zulage von mindestens 75 g P in Form von  $Na_2HPO_4$  zur Nahrung. (Journ. Biol. Chem. 50. 77—82. 2 Tafeln. Januar 1922. [21/10. 1921.] New York, Columbia Univ.) ARON.

Alfred F. Hess, Lester J. Unger und A. M. Pappenheimer, *Weiterer Bericht über die Verhütung der Rachitis bei Ratten durch Lichtstrahlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Sonnenlicht, das durch Flintglasfenster gegangen war, zeigte sich ohne Schutzwirkg. von weißen Flächen reflektiertes einigermäßen wirksam. Strahlen der Hg-Damp Quarzlampe und des Bogenlichtes sind wirksam, Röntgenstrahlen nicht. Bei Verwendung hoher Dosen von ultravioletten Strahlen war kein Unterschied zwischen weißen und schwarzen Ratten, bei niedrigen wurden jene noch geschützt, diese nicht. — *Skorbut* der Meerschweinchen wurde durch Behandlung mit direktem Sonnenlicht nicht beeinflußt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 238—39. 1922. New York City, Coll. of physicians and surg.; Ber. ges. Physiol. 14. 221. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Nora Edkins, *Gasaustausch im Magen des narkotisierten Tieres.* Bei Katzen in Urethan-Ä. Na-kose findet man im ausgewaschenen leeren Magen und im Hungerzustand nach Einführung von  $N_2$  oder  $N_2$  mit  $O_2$  ziemlich regelmäßig 5,5—6,5%  $CO_2$ , im Stadium der Verdauung bis 7,5%  $CO_2$ . Man kann so die  $CO_2$ - und  $O_2$ -Spannung in der Magenschleimhaut messen. (Journ. of Physiol. 56. 421—25. 18/10. 1922. London, BEDFORD-Coll.) MÜLLER.

P. Carnot und F. Rathery, *Die Ausscheidung von Harnstoff, Chlornatrium und Traubenzucker im Verlauf von Nierendurchströmungen.* (Vgl. CARNOT, RATHERY und GÉRARD, C. r. soc. de biologie 85. 442; C. 1922. II. 10.) Wird die Niere mit dem Gesamtblut (Citratblut eines anderen Tieres) durchströmt, so arbeitet sie echt sekretorisch: Das Sekretionsprod. ist trübe; Harnstoff wird in höherer Konz. im Harn als im Blute gefunden, NaCl umgekehrt in niedrigerer Konz. im Harn als im Blute; Glucose meist ebenso; nur ausnahmsweise, wenn das Blut mit Glucose überladen ist, findet sich im Harn eine höhere Konz. als im Blute. Wird die Durchströmung der Nieren mit verd. Blute oder physiologischer Salzlsg. vorgenommen, so ist das Sekretionsprod. klar, die Konz. von Harnstoff, Cl und Glucose ist dann die gleiche wie im Blute. (C. r. soc. de biologie 87. 233—36. 24/6.\* 1922.) ARON.

J. de Haan, *Die Nierenfunktion, beurteilt nach der Ausscheidung vitaler Farbstoffe.* Durch ein Ultrafilter gehen wss. Lsgg. von *Fluorescein*, *Phenolrot* und *Indigo-*

*karmin*, leicht von *Lithiumkarmin*, *Trypanrot* und *Trypanblau* wenig hindurch. Ein Vergleich der Farbstoffkonz. und der Harnstoffkonz. im Ultrafiltrat des Blutplasmas mit der Konz. im Harn ergab, daß die sauren Farbstoffe fast sämtlich von den Kolloiden des Blutplasmas adsorbiert werden und gar nicht oder nur in Spuren das Ultrafilter passieren. Da sie im Harn erscheinen, müßten sie nach CUSHNY'S Theorie außerordentlich stark in den Tubulis eingedickt werden. (Phenolrot 8000fach.) Berechnet man die Menge Glomerulusfiltrat, die sich bilden müßte, bei Annahme einer Blutzirkulation von 2—3 l Blut in 1 Stde., so ergibt sich 56 l, eine unmögliche Menge. *Das Glomerulusfiltrat kann also nicht, wie Cushny meint, einem Plasmaultrafiltrat entsprechen.* Für Harnstoff ergibt der Vergleich, daß er in erheblicher Menge rückabsorbiert werden muß, also nicht als Stoff ohne Ausscheidungsschwellenwert zu betrachten ist. — Die Glomerulummembran passiert also nach Ansicht des Vf. eine Fl., die viel von den Plasmakolloiden und alle Krystalloide enthält. In den Tubulis werden körperfremde Stoffe nur sehr wenig, andere mehr oder minder ausgiebig rückabsorbiert. So ist die Ausscheidung der Farbstoffe infolge fast fehlender Rückabsorption fast quantitativ. (Journal. of Physiol. 56. 444—50. 18/10. 1922. Groningen, Physiol. Lab.)  
MÜLLER.

Pietro Rondoni, *Zur Frage des Einflusses der Ernährung auf die Blutdrüsen und insbesondere auf den Adrenalinegehalt der Nebennieren.* (Vgl. PEISER, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 234; C. 1922. III. 449.) Vf. weist darauf hin, daß er schon 1915 auf den Zusammenhang zwischen Blutdrüsen und Unterernährung hingewiesen habe, insbesondere in Bezug auf die Ätiologie der *Pellagra*. Bei einseitiger Maiskost waren die Veränderungen der endokrinen Drüsen stärker ausgesprochen als bei Skorbut und beim Hungern. Die Nebennieren sind in allen diesen Zuständen vergrößert, wahrscheinlich infolge degenerativer und sklerotischer Vorgänge. Bei einseitiger Maiskost sind auch die LANGERHANS'schen Inseln vergrößert. Die Milz zeigte Sklerose mit Verminderung der Lymphocyten in den Fokkeln. Auch Vf. fand, daß die Nebennieren des mit Mais gefütterten Meer-schweinchens sehr arm an Adrenalin sind. Durch dessen Verabfolgung wird die Widerstandsfähigkeit der durch Maiskost geschädigten Tiere erhöht. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 197—99. 19/8. [31/5] 1922. Sassari, Pathol. Inst. d. Univ.) LE.

Marthe Giraud, Gaston Giraud und L. Parès, *Experimentaluntersuchungen über die Entstehung der hämoklastischen Krise bei intensiven Bestrahlungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 801; C. 1922. I. 768.) Bei einem Hund, dessen Milz unter die Bauchhaut verpflanzt, aber in ihrem natürlichen Kreislauf belassen ist, wird die Dosis Röntgenstrahlen bestimmt, nach der eine hämoklastische Krise auftritt. Bestrahlt man nun nur die Milz mit derselben Dosis und unterbindet dabei die Milzgefäße, so läßt sich in den anderen Gefäßen keine Leukopenie nachweisen, wohl aber prompt, sobald die Unterbindung aufgehoben wird. Vff. schließen daraus, daß in den bestrahlten Geweben Substanzen gebildet werden, die imstande sind, einen Shock zu erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 186—89. 17/7.\* 1922.)  
SCHMIDT.

Antonio Martin-Calderin, *Unsere Experimentalstudien über die Physiologie des Riechens.* Die Stärke der Geruchsempfindung für einen Stoff hängt ausschließlich vom Grade seiner Löslichkeit ab in der wss. Schicht, die die Riechzelle umgibt, und in den Lipoiden, die Protoplasma und Membran der Zelle zusammensetzen. Die „Riechfähigkeit“ ist innerhalb derselben chemischen Reihe am stärksten, wenn beide Löslichkeiten groß sind, noch erhöht bei nur großer Lipoidlöslichkeit, geringer, bei nur großer Löslichkeit in W., hört ganz auf, wenn beide herabgesetzt sind. Doch gibt es Abweichungen, bei denen besondere Faktoren in vivo mitsprechen. — Als Lösungsm. zur Prüfung dienten 0,7%ig. NaCl-Lsg. und Ricinusöl, das besser

als Olivenöl den Lipoiden bzgl. des Lösungsvermögens entspricht. (Siglo med 69. 365—67. 395—97. 1922; Ber. ges. Physiol. 14. 542—43. Ref. HÄNEL.) SPIEGEL.

**S. P. Kramer**, *Über die Herstellung von Ölemulsionen mit Hilfe kolloider Kieselsäure und deren Beziehungen zu tuberkulösen Prozessen.* Gibt man zu einer 2<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von Natriumsilicat etwas pflanzliches oder tierisches Öl, so wird sofort eine feine und beständige Emulsion gebildet. Durch freie Fettsäure des Öls wird kolloide SiO<sub>2</sub> frei, die als Schutzkolloid für die Emulsion dient. Verd. HCl bewirkt Übergang in ein SiO<sub>2</sub>-Gel, das Öl emulgiert enthält. Dagegen veranlaßt Zusatz von Kalkwasser das Hochsteigen einer käsigen M., die aus Öltröpfchen besteht, welche von Calciumsilicat eingehüllt sind. — In den von Tuberkulose befallenen Geweben wird SiO<sub>2</sub> gespeichert. Das Alkalisilicat bildet in den Geweben eine Fettemulsion (Fettdegeneration der Pathologen.) Die SiO<sub>2</sub> der Emulsion bindet Ca aus Blut und Gewebssäften. Dadurch Verkäsung. Indem CO<sub>2</sub> Zutritt, bildet sich CaCO<sub>3</sub>. (Verkalkung der Pathologen.) (Kolloid-Ztschr. 31. 149—50. Sept. [19/7.] 1922. Cincinnati [Ohio]) LIESEGANG.

**E. Hauberrisser**, *Über die Quellbarkeit normaler und entzündeter Mundschleimhaut. Ein Beitrag zur physikalischen Chemie entzündeter Gewebe.* Bei Katzen wurden Partien der Wangen-, Gaumen- und Zungenschleimhaut in Entzündung versetzt und im Eigenserum auf Quellbarkeit untersucht. Das entzündete Gewebe war weniger gequollen als normales. Die verschiedenen Schleimhautpartien zeigten abweichende Quellbarkeit, obgleich sie in histologischer Beziehung einander gleich waren. Vf. nimmt daher eine physikalisch-chemische Differenzierung der untersuchten Partien der Mundschleimhaut an. Der Grad der Quellbarkeit hängt zusammen mit der Prädisposition der Schleimhautpartien zu Entzündungen. Auch n. Schleimhaut zeigt im Serum eine Abnahme der Quellung (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 200—7. 19/8. [3/6.] 1922. Göttingen.) LEWIN.

**Georg Herzog**, *Oxydase- und ähnliche Reaktionen bei entzündlichen Prozessen.* An Gefrierschnitten von menschlichem Material aus eitrigen Prozessen, entzündlichen Schwellungen der Lymphdrüsen und der Milz, sowie von epidemischer Encephalitis und Typhus stellte Vf. die WINKLEBSche Indophenolblaurk. und die  $\alpha$ -Naphthol-Dimethyl-p-phenyldiaminrk. an und beschreibt die histologischen Bilder. Mit der Oxydaserk. war eine Vermehrung der Granulocyten nachweisbar. (Münch. med. Wchschr. 69. 1300—2. 8/9. 1922. Leipzig, Pathol. Inst.) LEWIN.

**Erik Johann Warburg**, *Studien über die Kohlendurebindung und die Wasserstoffionenaktivitäten im Blut und in Salzlösungen. Ein Beitrag zur Theorie der Gleichung von Lawrence J. Henderson und K. A. Hasselbalch.* I. Einige allgemeine physikalisch-chemische Begriffe, die sich auf die neue elektrolitische Dissoziationstheorie von BJERRUM beziehen. — II. Die Hydratation der CO<sub>2</sub> und die Dissoziation der H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die von HENDERSON zur Berechnung der [H<sup>+</sup>] des Blutes aus der Menge der freien und gebundenen CO<sub>2</sub> aufgestellte Formel  $[H^+] = \frac{K_1}{\gamma} \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']}$  entspricht nicht mehr den neuen theoretischen Anschauungen. Sie ist auf Grund der von BJERRUM entwickelten Dissoziationstheorie zu modifizieren. Die folgenden Gleichungen sind zunächst für *homogene vss. Dicarbonatlsgg.* unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die gesamte gebundene H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in H<sup>+</sup> und HCO<sub>3</sub>' dissoziiert ist. Da nach BJERRUM mittels der potentiometrischen Methode nicht die wahren Ionenkonz. sondern die scheinbaren Ionenaktivitäten gemessen werden, so nimmt die HENDERSONSche Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{a_H \cdot [HCO_3'] \cdot F_a (HCO_3')}{[CO_2] \cdot F_a (CO_2)} = K_1, \quad (1)$$

oder da  $1,117 a_H = H'$  (nach SÖRENSEN):

$$\frac{[H] \cdot [HCO_3']}{[CO_2]} = K_1 \cdot \frac{F_a(CO_2) \cdot 1,117}{F_a(HCO_3')} = K_1' \cdot 1,117 \cdot F_a(CO_2), \quad (2)$$

worin  $a_H$  die Aktivität der  $H'$ -Ionen,  $F_a(HCO_3')$  den scheinbaren Aktivitätskoeffizienten des Bicarbonations,  $F_a(CO_2)$  den scheinbaren Aktivitätskoeffizienten des gelösten  $CO_2$ -Moleküls bedeuten. Alle Größen sind auf molare Konz. bezogen. Die neue Konstante  $K_1'$  ist mit der von HENDERSON also durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$K_1' = \frac{0,896 K_1}{\gamma \cdot F_a(CO_2)} \quad (3)$$

HASSELBALCH legte seinen Berechnungen die n. Konz. zugrunde und änderte, da die  $H_2CO_3$  eine zweibasische Säure ist, die HENDERSONSche Gleichung um in

$$[H] = 2K_1 \frac{\text{Vol. } \% \text{ gelöster } CO_2}{\text{Vol. } \% \text{ gebundener } CO_2} \quad (4)$$

Der Zusammenhang der neuen Konstante  $K_1'$  mit der Konstanten von HASSELBALCH ist daher durch die folgende Beziehung gegeben:

$$K_1' = \frac{1,793 \cdot K_1}{F_a(HCO_3')} \quad (5)$$

Die modifizierte Gleichung von HASSELBALCH nimmt also die Form an:

$$a_H = K_1' F_a(CO_2) \frac{\text{Vol. } \% \text{ gelöster } CO_2}{\text{Vol. } \% \text{ gebundener } CO_2} \quad \text{oder} \quad (6)$$

$$= K_1' \frac{P_{CO_2} \cdot \alpha}{7,60 \cdot \text{Vol. } \% \text{ gebundener } CO_2}, \quad (7)$$

worin die Menge der gel.  $CO_2$  durch den  $CO_2$ -Partialdruck des Gleichgewichtszustandes ausgedrückt ist und  $\alpha$  den BUNSENschen Absorptionskoeffizienten des W. für  $CO_2$  darstellt. — Nimmt man nach BOHR den Absorptionskoeffizienten des Blutes für  $CO_2$  zu 0,92 an, so wird  $F_a(CO_2) = 1,087$  und  $K_1' = 1,65 K_1$ .

In analoger Weise wird für die weitere Dissoziation des  $HCO_3'$  in  $H'$  und  $CO_3''$  die Gleichung

$$\frac{[CO_3'']}{[HCO_3']} = \frac{K_2 F_a(HCO_3')}{a_H F_a(CO_3'')} = \frac{K_2'}{a_H} \quad (8)$$

entwickelt. Benutzt man den von BJERRUM und GJALDBÆK für  $K_2$  ermittelten Wert  $10^{-10,22}$ , so läßt sich leicht zeigen, daß bei  $a_H = 10^{-7}$  ( $p_H$  [BJERRUM] = 7) der Wert der linken Seite — 1:1000 wird, also so klein, daß er praktisch nicht mehr von Bedeutung ist. Bei der Rk. des Blutes liegt also in reinen wss. Lsgg. die gesamte gebundene  $CO_3$  in Form von Bicarbonat vor. — Bei stark alkal. Rk. nimmt Gleichung (6) die Form

$$a_H = K_1' F_a(CO_2) \frac{\text{Vol. } \% \text{ gelöster } CO_2}{\text{Vol. } \% \text{ gebundener } CO_2} + K_2' \quad (9)$$

an, die solange Gültigkeit hat, als die Konz. der gebundenen  $CO_3$  groß ist im Vergleich zur Konz. der gelösten  $CO_2$  und solange die gesamte gebundene  $CO_3$  nur in Form von Carbonat oder Bicarbonat vorliegt. Sobald die Rk. saurer als  $p_H$  8 wird, geht sie in Gleichung (6) über. — Nimmt man an, daß die  $HCO_3'$ -Ionen nur zum Teil aus Bicarbonat ( $C_m$ ) stammen, zum anderen Teil aber aus der freien Säure, deren Konz., sofern keine anderen Säuren vorhanden sind, gleich  $[H']$  ist, so erhält man:

$$\frac{[H'] \cdot F_a(H') \cdot C_m + [H']}{[CO_2]} = K_1' F_a(CO_2), \quad (10)$$

woraus folgt:

$$[H^+] = -\frac{C_m}{2} \pm \sqrt{\frac{C_m^2}{4} + \frac{K_1' F_a(CO_2) \cdot [CO_2]}{F_a(H^+)}} \quad (11)$$

Ist keine gebundene  $CO_2$  vorhanden, so wird  $C_m = 0$  und

$$a_H = \sqrt{K_1' F_a(CO_2) \cdot F_a(H^+) \cdot [CO_2]} \quad (12)$$

Wenn der Bruch  $a_H/C_m$  den Wert 0,01 nicht überschreitet, so ist die ursprüngliche Gleichung (6) anwendbar.

III. Die Entw. einer modifizierten HENDERSON-HASSELBALCH'schen Gleichung für den Fall heterogener Lsgg. Bei der Anwendung der Gleichung (6) zur Berechnung der  $[H^+]$  des Blutes ist zu berücksichtigen, daß diese Fl. ein heterogenes System ist, bestehend aus Plasma u. Blutzellen, von denen jedes wiederum aus 2 Phasen, einer wss. und einer Proteinphase besteht. Die folgenden Formeln sind ebenfalls unter der Voraussetzung abgeleitet, daß alle gebundene  $CO_2$  als Bicarbonat vorliegt. Zunächst sei das System wss. Fl. und disperse Proteinphase betrachtet. Die Zahl der Vol.-% der gebundenen  $CO_2$  sei  $\beta$ , Das System bestehe aus  $q$  Teilen der Phase 2 (Proteinphase) und aus  $100 - q$  Teilen der Phase 1 (wss. Salzlsg.). Dann ist

$$\frac{\text{Vol. d. Phase 2}}{\text{Vol. d. Phase 1} + \text{Vol. d. Phase 2}} = \frac{q}{100} \quad (13)$$

Weiterhin sei

$$\frac{\text{Vol.-% der in Phase 2 gebundenen } CO_2}{\text{Vol.-% der in Phase 1 gebundenen } CO_2} = d \quad (14)$$

Dann ist die Zahl der Vol.-% gebundene  $CO_2$  in Phase 1

$$V_1 = \frac{100 \beta}{100 - q(1 - d)} \quad (15)$$

und die Zahl der in Phase 2 Vol.-% gebundenen  $CO_2$

$$V_2 = \frac{100 d \beta}{100 - q(1 - d)} \quad (16)$$

Führt man diese Größen in Formel (7) ein, so erhält man für die  $H^+$ -Aktivität in der Phase 1:

$$a_{H(a)} = K_1'(a) \frac{100 - q(1 - d)}{100} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} = \lambda_{(a)} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} \quad (17)$$

und entsprechend

$$a_{H(b)} = K_1'(b) \frac{100 - q(1 - d)}{100 d} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} = \lambda_{(b)} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} \quad (18)$$

In analoger Weise lassen sich für das System Blutzellen-Serum, bezw. Plasma die folgenden Gleichungen ableiten:

$$a_{H(s)} = \lambda_{(s)} \frac{100 - Q(1 - D)}{100} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} = A_{(s)} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} \quad (19)$$

$$a_{H(c)} = \lambda_{(c)} \frac{100 - Q(1 - D)}{100 D} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} = A_{(c)} \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60 \beta} \quad (20)$$

Darin haben die Größen  $Q$  und  $D$  für das System Blutzellen-Serum die analoge Bedeutung wie  $q$  und  $d$ .  $\lambda_{(s)}$  und  $\lambda_{(c)}$  stellen die Werte von  $\lambda_{(a)}$  (für die wss. Phase) des Serums, bezw. der Blutzellen dar. In den Konstanten  $A_{(s)}$  und  $A_{(c)}$  stecken also je 4 Variable, deren Zahlenwerte gar nicht oder nur ungenau bekannt sind, weshalb aus der numerischen Übereinstimmung von  $K_1'$  und  $A_{(s)}$  noch keine Schlüsse auf die Bindungsart der  $CO_2$  im Blute gezogen werden können. Im Folgenden wird Gleichung (19) in logarithmischer Form angewendet:

$$p_{H(s)} = p A_{(s)} + \log B - \log \frac{P_{CO_2} \alpha}{7,60} \quad \text{oder} \quad (21)$$

$$p_{H(s)} = p A'_{(s)} + \log B - \log f_0, \quad (22)$$

worin  $p A'_{(s)}$  den negativen log. von  $A'_{(s)}$  und  $f_0$  die durchschnittliche Konz. der gelösten  $CO_2$  in Vol.-% bedeuten. Zwischen  $p A'_{(s)}$  und  $p A_{(s)}$  besteht die Beziehung:

$$p A'_{(s)} = p A_{(s)} - \log \Phi_a(CO_2), \quad (23)$$

worin  $\Phi_a(CO_2)$  den reziproken Wert des relativen Absorptionskoeffizienten des Blutes darstellt. Sein Zahlenwert kann berechnet werden aus der Gleichung:

$$\Phi_a(CO_2) = \frac{100}{100 - \frac{19 Q}{100} - \frac{2,5(100 - Q)}{100}}, \quad (24)$$

wobei der relative Absorptionskoeffizient des Serums nach BOHR = 0,975, der der Blutkörperchen = 0,81 gesetzt ist.

IV. Methoden zur elektrometrischen Best. der scheinbaren H-Aktivität in  $CO_2$ -haltigen Lsgg. mittels der Pt-H-Elektrode und die Versuchstechnik. Bzgl. der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

V. Die direkte empirische Best. von  $A_{(s)}$  in der modifizierten HENDERSON-HASSELBALCH'schen Gleichung bei ihrer Anwendung auf das Blut. Aus den früheren Verss. von HASSELBALCH berechnet Vf. mit den neuen Formeln  $p A'_{(s)} = 6,139 \pm 0,0039$ , aus denen von PARSON und von DONEGAN und PARSON  $p A'_{(s)} = 6,178 \pm 0,0039$ , während eigene Verss. wieder den Wert  $6,147 \pm 0,0079$  ergaben. Der Unterschied zwischen den Resultaten von HASSELBALCH und Vf. einerseits und denen von DONEGAN und PARSON andererseits kann entweder darauf beruhen, daß die benutzten Standard-Calomel-Elektroden verschieden waren oder daß Vf. die Pt-Elektroden nicht vor jeder neuen Platinierung ausgeglüht hat. Aus den vorliegenden Daten geht indessen hervor, daß  $p A'_{(s)}$  mit wachsendem  $p_H$  etwas zunimmt. So berechnet sich aus PARSONS und DONEGAN'S Verss.:

für $p_H \cong 7,46$	$p A'_{(s)} = 6,188 \pm 0,0063$
und „ $p_H \cong 7,45$	$p A'_{(s)} = 6,170 \pm 0,0049$

und aus denen des Vf.:

für $p_H \cong 7,36$	$p A'_{(s)} = 6,161 \pm 0,0099$
und „ $p_H \cong 7,35$	$p A'_{(s)} = 6,133 \pm 0,012$

Als Mittelwert ergibt sich für eine Temp. von  $38^\circ$   $p A'_{(s)} = 6,159$ , woraus folgt  $p A_{(s)} = 6,193$  und  $A_{(s)} = 6,41 \cdot 10^{-7}$ . Für  $18^\circ$  fand Vf.  $p A'_{(s)} = 6,24$ ;  $p A_{(s)} = 6,27$ ;  $A_{(s)} = 5,4 \cdot 10^{-7}$ .

VI. Die Best. der Schwankungen von  $p A'_{(s)}$ . Aus Gleichung (19) folgt:

$$p A'_{(s)} = p \lambda_{(s)} - \log \frac{100 - Q(1 - D)}{100} - \log \Phi_a(CO_2). \quad (25)$$

$p \lambda_{(s)}$  kann als konstant betrachtet werden, da das Vol. der Proteinphase verhältnismäßig klein ist und die Salzmenge groß im Vergleich zur Menge derjenigen Elektrolyte, die sich mit der  $[H]$  verändern. Für  $p \lambda_{(s)}$  fand Vf. bei  $38^\circ$  den Wert  $6,155 \pm 0,0042$  und bei  $18^\circ = 6,294 \pm 0,0042$ . Die Abhängigkeit des  $p \lambda_{(s)}$  von der Temp. wird durch die Gleichung:

$$p \lambda_{(s)} \cdot t = 6,294 + (18 - t) \cdot 0,007 \quad (26)$$

ausgedrückt. — Benutzt man zur Berechnung von  $p_H$  statt der Gleichung:

$$p_{H(s)} = p A'_{(s)} + \log B - \log f_0 \quad (27)$$

die folgende:

$$p_{H(s)} = p \lambda_{(s)} + \log B - \log f_0 = p \lambda_{(s)} + \log \Phi_a(\text{CO}_2) + \log B - \log \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot \alpha}{7,60}, \quad (28)$$

so erhält man  $p_H$ -Werte, die sich von dem wahren  $p_H$  um den Ausdruck  $-\log \Phi_a(\text{CO}_2) - \log \frac{100 - Q(1 - D)}{100}$  unterscheiden. Mit Hilfe desselben ist es möglich, die Veränderungen von  $A'_{(s)}$  zu berechnen. Kennt man nämlich die Abhängigkeit des  $D$   $\left[ = \frac{\text{Vol.}\% \text{ gebundener CO}_2 \text{ in Blutzellen}}{\text{Vol.}\% \text{ gebundener CO}_2 \text{ im Serum}} \right]$  von der jeweiligen  $p_H$ , so kann man die  $p_H$ -Differenz zwischen den Gleichungen (27) und (28) leicht ermitteln und damit den Wert von  $p A'_{(s)}$  für jedes  $[H']$  finden. — Den Wert von  $D$  hat Vf an defibriniertem Ochsen- und Pferdeblut bestimmt. Hierbei wurde bei der Berechnung von  $D$  stets angenommen, daß 100 Voll. Blutkörperchen 45 (48) Voll.  $O_2$  binden, und nur solche Werte verwendet, die mit blutkörperreichen Lsgg. erhalten worden waren. Die gefundenen Werte variieren beträchtlich im Bereiche der untersuchten  $[H']$ . Ein Zusatz von *isotonischer NaCl-Lsg.* ändert  $D$  nicht, während die gleiche Menge einer *hypertonischen Salzlsg.* eine Verkleinerung bewirkt. Die vom Serum im letzten Falle gebundene Menge  $\text{CO}_2$  ist um 4% größer als unter n. Verhältnissen. Gleichzeitig hat das Vol. der Blutkörperchen um 12% abgenommen. *Oxalatblut* gibt gleichfalls geringere  $D$ -Werte. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Plasma ist in diesem Falle um 10% höher als im n. Serum, und die Blutkörperchen sind um ca. 13% geschrumpft. Im reduzierten Blut ist  $D$  stets größer als im oxydierten. Die  $D$ -Werte liegen zwischen den Grenzen 0,5 und 0,9. Die aus den Gleichungen (27) und (28) berechneten Werte von  $p A'_{(s)}$  sind stets etwas größer als die direkt gefundenen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln die Pt-Elektroden einen schädigenden Einfluß auf die Blutkörperchen ausüben. — Stellt man jene  $p_H$ -Differenz, die sich aus (27) und (28) ergibt, als Funktion der  $p_H$  graphisch dar, so erhält man für verschiedene  $O_2$ -Konz. eine Kurvenschar, aus der hervorgeht, daß  $p A'_{(s)}$  einerseits mit steigendem  $p_H$ , andererseits mit steigendem Hämoglobingehalt wächst.

VII. Die Rk. der Blutkörperchen. Durch Division der Gleichungen (17) und (18) gelangt man zu dem Ausdruck:

$$\frac{a_{H(c)}}{a_{H(s)}} = \frac{\lambda_{(c)}}{D \cdot \lambda_{(s)}} \quad \text{oder} \quad (29)$$

$$p_{H(s)} - p_{H(c)} = p \lambda_{(s)} - p \lambda_{(c)} - \log D, \quad (30)$$

der die Berechnung von  $p_{H(c)}$  gestattet, wenn  $p \lambda_{(c)}$  bekannt ist. Die Best. dieser Größe bei Pferdeblutkörperchen macht experimentelle Schwierigkeiten, da eine vollständige Hämolyse durch wiederholtes Gefrieren und Wiederauftauen des Blutes nicht erreicht wird, andererseits konz. Lsgg., die durch *Saponin hämolytisiert* worden sind, bei hohen  $\text{CO}_2$ -Drucken leicht Hämoglobinkristalle ausscheiden. —  $p \lambda_{(m)}$  des hämolytierten Blutes wird nach der Gleichung:

$$p \lambda_{(m)} = p_H + \log \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot \alpha}{7,60} - \log \beta \quad (31)$$

berechnet, und zwar wurde gefunden für Pferdeblut 6,35 (6,32) und für Ochsenblut 6,28 (6,27) bei 18°. — Innerhalb der Grenzen  $p_H$  6,5–6,88 haben Serum und Blutzellen die gleiche Rk.  $a_H$  ist größer in Blutzellen als im Serum bei  $p_H > 6,9$  und die Differenz wächst mit dem  $p_H$ . — Bei alkal. Rk. wird nach der Hämolyse weniger  $\text{CO}_2$  gebunden als vorher und umgekehrt bei saurer Rk.



VIII. Die Best. der ersten Dissoziationskonstante der  $H_2CO_3$  und der der Aktivitätskoeffizienten des  $HCO_3'$ . Durch graphische Auswertung der Leitfähigkeitsbest. an  $NaHCO_3$ -Lsgg. von WALKER und CORMACK und KENDALL findet Vf. für  $\mu_\infty = 88,1$ , bezw.  $99,2$  reziproke  $\Omega$ . Die Beziehung zwischen der molekularen Leitfähigkeit ( $\mu_v$ ) und der Salzkonz. lautet (aus den Verss. von KENDALL abgeleitet)  $-50,5 \cdot \sqrt[3]{c} + 99,2 = \mu_v$ , woraus für den Leitfähigkeitskoeffizienten folgt  $f_\mu = \frac{\mu_v}{99,2} = 1 - 0,509 \cdot \sqrt[3]{c}$ . — Verss. des Vf. zur Best. der ersten Dissoziationskonstante der  $H_2CO_3$  ergaben, daß  $pK_1'$  in reinen Bicarbonat-lsgg. mit der Konz. etwas abnimmt. Es wurde gefunden für  $NaHCO_3$  in  $1/100$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,400$ , in  $1/40$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,393$ , in  $1/20$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,335$ , in  $1/10$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,279$ ; für  $KHCO_3$  in  $1/100$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,413$ , in  $1/10$ -n. Lsg.  $pK_1' = 6,317$ . Da  $pK_1' = pK_1 + \log F_a(HCO_3')$  und nach BJERRUM  $-\log f_a(HCO_3') = k \cdot \sqrt[3]{c}$  (wahrer Aktivitätskoeffizient des  $HCO_3'$ ) und bei niedriger Konz. es zulässig ist,  $F_a(HCO_3') = f_a(HCO_3')$  zu setzen, erhält man den Ausdruck  $pK_1' = -k \cdot \sqrt[3]{c} + pK_1$ , der als lineare Funktion mit  $pK_1'$  und  $\sqrt[3]{c}$  als Variablen, die durch verschiedene Versuchsreihen bestimmt werden, die Ermittlung von  $k$  und  $pK_1$  ermöglicht. Vf. findet für  $pK_1$  aus 26 Verss. den Mittelwert  $6,514$  und für  $k$  abweichend von BJERRUM  $0,46$  (für  $NaHCO_3$ ). Die daraus abgeleiteten Werte für  $-\log F_a(HCO_3') = 0,46 \cdot \sqrt[3]{d}$  stimmen bis zu einer Konz. von  $0,4$ -n. gut mit den gefundenen überein. Mittels der so gewonnenen Werte für  $f_\mu$  und  $\log F_a(HCO_3')$  ergeben sich aus den in der Literatur beschriebenen besten Best. für den ersten Dissoziationsexponenten ( $pK_1'$ ) der  $H_2CO_3$  bei  $18^\circ$  die folgenden Werte: KNOX  $6,426$ , WALKER und CORMACK  $6,512$ , HASSELBALCH  $6,420$ , KENDALL  $6,507$ , BJERRUM und GJALDBAEK  $6,515$ , WARBURG  $6,514$ , also als Mittelwert  $pK_1 = 6,51$ .

Der osmotische Koeffizient des  $HCO_3'$  ( $f_0$ ) kann aus der Gleichung  $1 - f_0 = k \cdot \sqrt[3]{c}$  berechnet werden, worin  $k$  bestimmt ist durch die Gleichung  $-\log f_a = 2,303 k \cdot \sqrt[3]{c}$ ;

dann wird  $f_0(HCO_3') = 1 - 0,26 \cdot \sqrt[3]{c}$ . — Aus den für  $F_a(HCO_3')$  gefundenen Werten läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten, daß das  $NaHCO_3$  in wss. Lsg. vollständig dissoziiert ist. — Die Aktivität des  $HCO_3'$  wird durch die gleichzeitige Ggw. von Rohrzucker nicht beeinflusst, vorausgesetzt, daß eine Korrektur für die Hydratation des Zuckers angebracht wird.

IX. Betrachtungen über die Bindungsart der  $H_2CO_3$  im Blut. Einen Einblick in die Bindungsart der  $H_2CO_3$  im Blut gestattet das Studium der Konstanten  $\lambda_{(s)}$  und  $\lambda_{(c)}$  [bzgl. ihrer Bedeutung vgl. (19) und (20)]. Für die wss. Phase des Serums wird die Konstante durch die Gleichung:

$$\lambda_{(s)} = K_1' \frac{100 - q(1 - d)}{100} \quad (31)$$

ausgedrückt, woraus folgt:

$$d = \frac{100(\lambda_{(s)} - K_1')}{K_1' q} + 1 \quad (32)$$

$\lambda_{(s)}$  hat den Wert  $10^{-6,394} = 5,20 \cdot 10^{-7}$  und  $K_1'$  kann aus der Gleichung

$-\log F_a(HCO_3') = 0,46 \cdot \sqrt[3]{c}$  berechnet werden, wenn  $c$  bekannt ist. Da das Serum mit einer  $0,154$ -n.  $NaCl$ -Lsg. isotonisch ist und nur geringe Mengen von

Proteinionen sich an der Bindung der  $H_2CO_3$  beteiligen, schätzt Vf. c auf 0,16 bis 0,18-n. Das Vol. der dispersen Phase im Serum (q) ist ca. 8%. Man erhält also  
für  $c = 0,16$  und  $K_1' = 5,50 \cdot 10^{-7}$ :  $d = 0,32$  und  
„  $c = 0,18$  „ „  $K_1' = 5,61 \cdot 10^{-7}$ :  $d = 0,07$

Für die wss. Phase der Blutzellen benutzt Vf. folgende Werte:

$$\lambda_{(c)} \text{ (Pferdeblut)} = 6,37 \cdot 10^{-7} \text{ und } q = 35 - 40\%.$$

Da die Kationen der Blutkörperchen in überwiegendem Maße aus  $K^+$  bestehen, wird  $K_1'$  mit Hilfe der Gleichung  $-\log F_a(HCO_3^-) = 0,40 \sqrt[3]{c}$  ermittelt, wobei c zwischen den Werten 0,2 u. 0,25 angenommen wird. d liegt dann zwischen 0,35 und 0,51. — Aus diesen Zahlen geht hervor, daß d auf keinen Fall den Wert 0 hat, d. h., daß die beiden Proteinphasen im Serum bzw. in den Blutkörperchen, insbesondere das Hämoglobin tatsächlich  $CO_2$  lösen, und zwar das letztere eine ca.  $\frac{1}{2}$ -mal so große Menge wie die wss. Phase der Blutkörperchen, vorausgesetzt, daß alle gebundene  $CO_2$  als Dicarbonat vorliegt. Die Verteilung der gebundenen  $CO_2$  im Blut, nach den obigen Werten berechnet, wird durch folgendes Beispiel erläutert.

Es binden	Vol.-%	ccm
	$CO_2$	
100 ccm Blut bei $p_H$ 7,40 und 40 mm . . . . .	58,4	58,4
im Serum dieses Blutes (60 ccm) . . . . .	67,6	40,6
in der wss. Phase des Serums (55,2 ccm) . . . . .	71,3	39,4
in der Proteinphase des Serums (4,8 ccm) . . . . .	25,0	1,2
in den Blutzellen (40 ccm) . . . . .	44,5	17,8
in der wss. Phase derselben (24 ccm) . . . . .	57,2	13,7
in der Proteinphase derselben (16 ccm) . . . . .	25,7	4,1

In den beiden dispersen Phasen des Serums und der Blutzellen sind also  $4,1 + 1,2 = 5,3$  ccm = 9% der gesamten gebundenen  $CO_2$  enthalten. Vf. diskutiert nun die Frage, in welcher Form diese  $CO_2$ -Menge vorhanden ist. Die Möglichkeit, daß sie als undissoziiertes Proteindicarbonat vorliegt, muß ausgeschlossen werden, da bei  $p_H = 7,0$  die Proteine fast ausschließlich als Säuren fungieren und ferner, weil  $p\lambda_{(c)}$  nicht mit steigender  $H^+$ -Aktivität abnimmt, was der Fall sein müßte, wenn undissoziiertes Hämoglobinbicarbonat vorhanden wäre. Auch eine Adsorption der  $HCO_3^-$ -Ionen an die Grenzflächen der dispersen Phase kann wegen des sauren Charakters der Proteine nicht stattfinden. Es käme also nur die rein chemische Bindung, z. B. als Proteincarbaminsäure nach SIEGFRIED in Frage. Diese Bindungsrk. müßte aber vollständig reversibel sein, da die gesamte vom Blut aufgenommene  $CO_2$  ausgepumpt werden kann. Daraus würde folgen, daß  $\lambda_{(c)}$  bzw.  $\lambda_{(m)}$  mit der  $CO_2$ -Tension variieren müssen; das ist aber nicht der Fall.

X. Kurzer Überblick über die älteren Theorien der  $CO_2$ -Bindung im Blut. Nach einer kritischen Besprechung der einschlägigen Literatur bestätigt Vf. durch eigene Verss. die Ergebnisse von PFLÜGER, daß die gesamte gebundene  $CO_2$  des Blutes ausgepumpt werden kann, auch nach Zusatz von  $Na_2CO_3$ . Daraus geht hervor, daß im Blute Substanzen vorhanden sind, die bei saurer Rk. als Basen, bei alkal. Rk. als Säuren wirken. Als solche kommen *Paraglobulin* und *Hämoglobin*, eventuell *Lecithin* und in geringem Umfange auch die *Phosphate* in Betracht. Die Theorien von BOHR und von SIEGFRIED werden angezweifelt. Die Unterss. FINDLAYS können nicht zu Schlußfolgerungen bzgl. der adsorptiven Bindung der  $CO_2$  im Blut herangezogen werden, da sie nicht unter physiologischen Bedingungen ausgeführt worden sind.

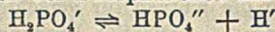
XI. Weitere Betrachtungen und Verss. über die Natur der  $\text{CO}_2$ -Bindung im Blut an Hand der  $\text{CO}_2$ -Bindungskurve. Die Abhängigkeit des  $\text{CO}_2$ -Bindungsvermögens des Blutes von der  $a_{\text{H}}$  müßte sich mit Rücksicht auf die amphoteren Ionen in folgender Weise ableiten lassen. Für eine schwache Säure

gilt die Gleichung  $\frac{a_{\text{H}} \cdot a_{\text{A}_1'}}{a_{\text{HA}_1}} = K_{\text{HA}_1}$ . Bei der Sättigung der Lsg. eines Salzes dieser Säure findet die Rk.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{A}_1' \rightleftharpoons \text{HCO}_3' + \text{HA}_1$  statt, bis das durch die Gleichung  $K_1 = \frac{a_{\text{A}_1'}}{a_{\text{HA}_1}} = \frac{a_{\text{HCO}_3'}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} K_{\text{HA}_1}$  bestimmte Gleichgewicht erreicht ist. Ist gleichzeitig eine schwache Base anwesend, so findet ferner die Rk. statt:  $\text{CO}_2 + \text{M}_1\text{OH} \rightleftharpoons \text{M}_1' + \text{HCO}_3'$ , deren Gleichgewichtszustand die Formel:

$$\frac{a_{\text{M}_1'}}{a_{\text{M}_1\text{OH}}} \cdot \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{M}_1\text{OH}}} = K_1 \frac{a_{\text{HCO}_3'}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

zu berechnen gestattet. Der Betrag der gebundenen  $\text{CO}_2$  ist also ein Maßstab für die „verfügbare Kationenkonz.“

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, untersucht Vf. zunächst das  $\text{CO}_2$ -Bindungsvermögen von Na-Phosphatlsgg. Bei der Rk. des Blutes kommt für die Gleichgewichtsänderungen der Phosphationen nur der Vorgang:



in Frage. Für eine gegebene  $\text{CO}_2$ -Tension gilt also die Formel:

$$a_{\text{H}} = K_1' \cdot \frac{\text{PCO}_2}{7,60 \text{ B}} = k_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4'] F_a(\text{H}_2\text{PO}_4')}{[\text{HPO}_4''] F_a(\text{HPO}_4'')} = k_2' \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{HPO}_4'']} \quad (33)$$

worin  $k_2'$  die Gleichgewichtskonstante der Phosphationen bedeutet. Wird die totale Phosphationenkonz. ausgedrückt durch:

$$C_{\text{Ph}} = [\text{H}_2\text{PO}_4'] + [\text{HPO}_4''] \quad (34)$$

oder bezogen auf die n. Konz.:

$$u C_{\text{Ph}} = [\text{H}_2\text{PO}_4'] + 2[\text{HPO}_4''], \quad (35)$$

so wird:

$$u = \frac{15,20 \text{ B } k_2' + K_1' \text{ P}_{\text{CO}_2}}{7,60 \text{ B } k_2' + K_1' \text{ P}_{\text{CO}_2}} = \frac{2 k_2' + a_{\text{H}}}{k_2' + a_{\text{H}}} \quad (36)$$

Bedeutet nun  $C_1$  die Differenz der gesamten Anionen und Kationen, deren Dissoziation von der Acidität unabhängig ist, so läßt sich diese Größe ausdrücken durch die Gleichung:

$$C_1 = [\text{HCO}_3'] + [\text{H}_2\text{PO}_4'] + 2[\text{HPO}_4''] \quad (37)$$

und daher:

$$\text{B} = (C_1 - u C_{\text{Ph}}) 2226. \quad (38)$$

Durch Anwendung von (36) erhält man daraus für B die quadratische Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \text{B}^2 + \text{B} \cdot \frac{K_1' \text{ P}_{\text{CO}_2} \alpha + 2226 \cdot 7,60 k_2' (2 C_{\text{Ph}} - C_1)}{7,60 k_2'} \\ + \frac{K_1' 2226 \text{ P}_{\text{CO}_2} \cdot \alpha (C_{\text{Ph}} - C_1)}{7-60 k_2'} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Die in dieser Gleichung enthaltenen Symbole sind alle experimentell bestimmbar. Sie wird von den gefundenen Zahlenwerten mit genügender Annäherung erfüllt, doch sind die gefundenen B-Werte stets etwas kleiner als die aus (39) berechneten. Die besten Werte wurden erhalten, wenn  $k_2' = 10^{-6,80}$  angenommen wurde. — Schreibt man (38) in der Form

$$\text{B} = \left( C_1 - C_{\text{Ph}} \cdot \frac{2 k_2' + a_{\text{H}}}{k_2' + a_{\text{H}}} \right) 2226, \quad (40)$$

so ersieht man, daß die durch graphische Darst. dieser Funktion erhaltenen Kurven für alle diejenigen Lsgg., die verschiedene Alkali-, aber die gleiche Phosphationenkonz. besitzen, zueinander parallel verlaufen. Die Entfernung zweier Kurven voneinander ist gleich der Differenz zwischen den betreffenden Werten von  $2226 C_r$ . — In allgemeiner Form lautet (40) für Elektrolyten, deren Dissoziation mit der Acidität wechselt,

$$B = [C_r - C_v f(a_H)] 2226, \quad (41)$$

worin  $C_v$  die Konz. jener Elektrolyte bedeutet. Wird dagegen  $CO_2$  in einer anderen Form als Dicarbonat gebunden (adsorptiv oder komplex), aber gleichfalls reversibel und abhängig vom  $CO_2$ -Druck, so nimmt (41) die Form an:

$$B = [C_r - C_v f(a_H) - f_1(P_{CO_2})] 2226, \quad (42)$$

und die Differenz der gebundenen  $CO_2$ -Mengen vor und nach Zugabe von Alkali wird daher

$$B_1 - B = 2226 b - 2226 [f(P_{CO_2}) - f_1(P_{CO_2})]. \quad (43)$$

$b$  ist die Differenz der entsprechenden  $C_r$ -Werte nach Zusatz von Alkali. Da zur Erzielung der gleichen Rk. wie vorher eine höhere  $CO_2$ -Tension nötig ist, so wird der eingeklammerte Ausdruck negativ und die Differenz  $B_1 - B$  also größer als  $2226 C_r$ . Die Verschiebung der einzelnen Punkte der ursprünglichen Kurve durch Alkalizusatz ist also in diesem Falle größer, als wenn die  $CO_2$ -Bindung lediglich als Bicarbonat stattfindet, und die Kurven für verschiedene Alkalikonz. verlaufen nicht mehr parallel zueinander. — Die  $CO_2$ -Bindungskurve des Blutes läßt sich theoretisch nicht ableiten, da über die Beziehungen zwischen dem  $CO_2$ -Bindungsvermögen der Blutproteine und der  $a_H$  nichts bekannt ist. Da sich die  $CO_2$ -Bindungskurven des Blutes von Menschen, Tauben, Pferden, Hunden, Ratten, Schweinen und Ochsen stets als gerade Linien erwiesen, wurde zur Deutung der Versuchsergebnisse die empirische Formel:  $x \cdot \log a_H + y = B$  zugrunde gelegt. Bei den verschiedenen Proben von Menschenblut variierten die  $x$ -Werte beträchtlich. Sie sind für reduziertes Blut immer etwas größer als für oxydiertes. — Die vor und nach Zugabe von Alkali mit demselben Blut (Pferde- und Ochsenblut) erhaltenen  $CO_2$ -Bindungskurven verlaufen fast parallel. Daraus folgt also, daß die  $CO_2$  fast ausschließlich als Bicarbonat gebunden wird. — Analoge Verss. mit *Histidinchlorhydrat* ergaben ebenfalls, daß eine Carbaminsäure nach SIEGFRIED unter physiologischen Bedingungen gar nicht oder doch nur zu einem ganz geringen Betrage gebildet wird.

XII. Die Faktoren, die die Ionenverteilung zwischen Blutkörpern und Serum bestimmen. Die Abhängigkeit des Vol. der Blutkörperchen von der Rk. und das Potential an ihren Oberflächen. Zur Erklärung der verschiedenen Verteilung der  $HCO_3'$ -Ionen zwischen Serum und Blutzellen wendet Vf. die DONNANSche Theorie der Membrangleichgewichte an. Diese bedarf aber eines weiteren Ausbaus unter Benutzung der Dissoziationstheorie von BJERRUM. Da im Blut an Anionen nur die  $Cl'$ -Ionen neben den  $HCO_3'$ -Ionen eine bedeutende Rolle spielen, so ist die Gleichgewichtsbedingung für diese Ionen folgendermaßen zu formulieren:

$$\left. \begin{aligned} \frac{[Cl']_{(c)} \Phi_a(Cl')_{(c)}}{[Cl']_{(s)} \Phi_a(Cl')_{(s)}} &= \frac{[HCO_3']_{(c)} \cdot \Phi_a(HCO_3')_{(c)}}{[HCO_3']_{(s)} \cdot \Phi_a(HCO_3')_{(s)}} \\ &= \frac{[Cl']_{(c)} \cdot \Phi_a(Cl')_{(c)} + [HCO_3']_{(c)} \cdot \Phi_a(HCO_3')_{(c)}}{[Cl']_{(s)} \cdot \Phi_a(Cl')_{(s)} + [HCO_3']_{(s)} \cdot \Phi_a(HCO_3')_{(s)}} \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

worin  $\Phi_a(\dots)$  den scheinbaren osmotischen Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Ionen in den durch den Index bezeichneten heterogenen Medien bedeutet. Aus (44) folgt:

$$\frac{\frac{[\text{Cl}']_{(c)}}{[\text{Cl}']_{(s)}}}{\frac{[\text{HCO}_3']_{(c)}}{[\text{HCO}_3']_{(s)}}} = \frac{\Phi_a(\text{HCO}_3')_{(c)} \cdot \Phi_a(\text{Cl}')_{(s)}}{\Phi_a(\text{HCO}_3')_{(s)} \cdot \Phi_a(\text{Cl}')_{(c)}} = D'. \quad (45)$$

Der Bruch  $\frac{\Phi_a(\text{Cl}')_{(s)}}{\Phi_a(\text{HCO}_3')_{(s)}}$  kann als konstant betrachtet werden, da die Veränderungen, denen das Serum beim Wechsel der Rk. unterliegt, infolge des geringen Proteingehaltes relativ gering sind. Der andere Anteil von  $D'$  ist zu berechnen nach der Gleichung:

$$\frac{\Phi_a(\text{HCO}_3')_{(c)}}{\Phi_a(\text{Cl}')_{(c)}} = \frac{F_a(\text{HCO}_3')_{(c)} \cdot 100/[100 - q_c(1 - d_{(\text{HCO}_3')})]}{F_a(\text{Cl}')_{(c)} \cdot 100/[100 - q_c(1 - d_{(\text{Cl}')})]}, \quad (46)$$

worin  $d_{(\text{Cl}')}$  bzw.  $d_{(\text{HCO}_3')}$  das Verhältnis der Konz. von  $\text{Cl}'$ - bzw.  $\text{HCO}_3'$ -Ionen in der Proteinphase und der wss. Phase angeben.  $q_c$  ist das Vol. der dispersen

Phase in Vol.-% der Fl. Da  $\frac{F_a(\text{HCO}_3')_{(c)}}{F_a(\text{Cl}')_{(c)}}$  nach den Ausführungen in Kapitel VIII als konstant gelten darf, so muß auch der Rest der rechten Seite von Gleichung (46) annähernd konstant sein. Bei Verwendung der in dieser Arbeit ermittelten Zahlenwerte für die einzelnen Faktoren zeigt sich, daß dieses im Bereich von  $p_H = 7,9-6,4$  tatsächlich der Fall ist. — Vf. fand für die

	$\text{Cl}'$ -Konz.	$\text{HCO}_3'$ -Konz.	bei $p_H$
Im Serum, vom Blut bei 19,4 mm $\text{CO}_2$ abgeschieden . . . . .	0,108-n.	0,027-n.	7,73
Im Serum, vom Blut bei 744,9 mm $\text{CO}_2$ abgetrennt . . . . .	0,0916-n.	0,0572-n.	6,47

Nach Vornahme der nötigen Korrekturen für die Änderung des  $p_H$  und den Wasserverlust des Serums, der bei der durch die obigen Zahlen angegebenen Tensionsdifferenz der  $\text{CO}_2$  ca. 9,3% beträgt, ergeben sich für die Ionenverschiebung folgende Zahlen: für  $\text{Cl}' -0,026$ -n. und für  $\text{HCO}_3' +0,022$ -n. Der Unterschied zwischen den absoluten Werten jener Zahlen ist auf Versuchsfehler zurückzuführen. — Die einwertigen Anionen, für die die Membran der Blutzellen permeabel ist, verteilen sich also derart zwischen Serum und Blutkörperchen, daß die relative Abnahme des osmotischen Druckes für alle die gleiche ist. — Eine Best. der  $\text{Cl}'$ -Ionen-Aktivität durch Potentialmessung ist nicht ausführbar, da 1. die Blutf. die sofortige Ausfällung geringer Ag- bzw. Hg-Mengen verhindert und sie 2. von den Salzen dieser Metalle angegriffen wird. Dabei findet allmählich Hämolyse statt, das Hämoglobin wird zerstört, in saurer Lsg. schneller als in alkal., es wird weniger  $\text{CO}_2$  gebunden, und die  $\text{O}_2$ -Bindungskurve verläuft bei Körpertemp. viel steiler als bei n. Blut. — Vf. sucht nunmehr die Vol.-Änderungen der Blutkörperchen, die bei Änderung der Acidität eintreten, annähernd zu berechnen. Dabei wird angenommen, daß der osmotische Druck bei  $p_H = 6,50$  sowohl im Serum, als auch in den Blutzellen, der osmotischen Aktivität von 0,3 Mol. entspricht. Verschwinden nun aus der wss. Phase der Blutzellen a osmotische Aktivitäten und aus der wss. des Serums b osmotische Aktivitäten, so hat das einen Austausch von W. zur Folge, dessen Betrag x in Vol.-% aus der folgenden Gleichung berechnet werden kann:

$$(0,3 - a) \frac{Q - \frac{Q \cdot q_c}{100}}{Q - \frac{Q \cdot q_c}{100} - x} = (0,3 - b) \frac{100 - Q - \frac{100 - Q}{100} q_s}{100 - Q - \frac{100 - Q}{100} q_s + x}; \quad (47)$$

darin ist

$$a = \frac{200}{2226} (p_{\text{H}} - 6,50) \quad \text{und} \quad b = \frac{5}{2226} (p_{\text{H}} - 6,50).$$

Berücksichtigt man weiterhin, daß die Acidität in Serum und Blutzellen nicht gleich stark ist, so stimmen die berechneten Zahlen mit den gefundenen Vol.-Änderungen sehr gut überein, woraus hervorgeht, daß letztere auf osmotische Kräfte zurückzuführen sind. — Schließlich berechnet Vf. auf Grund der DONNANschen Theorie mittels der Formel  $\pi_{(s)} - \pi_{(c)} = 0,058 (p_{\text{H}_s} - p_{\text{H}_c})$  die Potentialdifferenzen, die an den Grenzflächen zwischen Serum und Blutzellen auftreten. Die so ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$p_{\text{H}_s}$	$p_{\text{H}_c}$	$\pi_{(s)} - \pi_{(c)}$	$p_{\text{H}_s}$	$p_{\text{H}_c}$	$\pi_{(s)} - \pi_{(c)}$
6,49	6,50	-0,006 Volt	7,40	7,29	+0,0064 Volt
6,80	6,78	+0,0012 „	7,60	7,45	+0,0087 „
7,00	6,96	+0,0023 „	7,80	7,60	+0,0116 „
7,20	7,13	+0,0041 „			

(Biochemical Journ. 16. 153—340. [3/3. 1922.] Kopenhagen, Finsen-Inst.) OHLE.

Doyon, Vergleich der Wirkung der Nucleinsäuren und des Antithrombins des Peptonplasmas auf die Gerinnbarkeit des zirkulierenden Blutes beim Frosch. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 415; C. 1922. III. 402.) Injiziert man einem Hund eine 1%ig. wss. Lsg. von Wittepepton, 0,2 g pro kg, und isoliert dann aus dem Blute die Nucleoproteide, die das Antithrombin bilden, löst sie in einer schwach alkal. Lsg. und injiziert 1 ccm einem Frosch, so erweist sich dessen Blut für die Dauer von mehr als 2 Stdn. als ungerinnbar. Ohne vorübergehende Injektion von Wittepepton zeigen die Nucleoproteide nicht diese Wrkg. Vf. glaubt, daß die wirksame Substanz aus den Zellkernen stammt und eine P-Gruppe enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1729—30. 26/6.\* 1922.) SCHMIDT.

Kumao Yamakami, Die osmotische Konzentration des Blutes während des Lebens und nach dem Tode. Außer mit dem BECKMANNschen Kryoskop wurden Bestst. der  $\Delta$  auch mit einer neuen „Capillarröhrchenmethode“ ausgeführt, die auf den Beobachtungen von BARGER beruht; das Größerwerden des Tropfens höherer Konz. auf Kosten des anderen beruht nach Vf. wesentlich auf Osmose. Nach den Unterss. ist die osmotische Konz. des Serums ein wenig größer als die des Blutes, bei Sättigung mit Expirationsluft wesentlich größer als mit  $\text{O}_2$ . Zwischen Arterien- und Venenblut besteht sehr geringe Differenz, zwischen Blut aus rechtem und linkem Herzen keine nennenswerte. Es werden weiter die Verhältnisse bei Asphyxie und Ertrinken in hypertotonischer und hypotonischer Lsg. besprochen. (Tôboku Journ. of exp. med. 3. 17—55. 1922. Sendai [Japan], Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 517—18. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

Wilhelm Löhr und Hanns Löhr, Über die Veränderung der physikalisch-chemischen Struktur der Blutflüssigkeit bei beschleunigter Blutkörperchensenkung im Gefolge von Reskörpertherapie, chirurgischen Operationen mit Erkrankungen. (Vgl. LÖHR, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27. 1; C. 1922. III. 75.) Die Unters. erstreckte sich auf Best. der Viscosität, der Refraktion und der Oberflächenspannung; auch wurde der Fibrinogengehalt bei Senkungsbeschleunigung bestimmt. Eine Fibrinogenvermehrung fand sich stets nach Eiweißkörperinjektionen und sterilen Operationen, wie bei allen Krankheiten, die mit erhöhter Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörper einhergehen. Gleichzeitig war die relative Viscosität des Plasmas erhöht, und zwar wirkt der operative Eingriff bedeutend stärker als eine einmalige parenterale Protein-körperinjektion. Ein enger Parallelismus besteht auch zwischen der Oberflächenspannung im Plasma und der Senkungsbeschleunigung; die Oberflächenspannung ist erniedrigt. Bei allen Prozessen, die mit Steigerung der Blutkörperchensenkungs-

geschwindigkeit einhergehen, tritt eine Steigerung der inneren Reibung ein, eine Verschiebung des Plasmaeiweißes nach der grobdispersen Phase hin. Die gleichen Veränderungen, nur in schwächerem Grade wurden im Serum nachgewiesen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 139—57. 19/8. [7/4.] 1922. Kiel, Chir. Universitätsklinik; Med. Klin.) LEWIN.

Fr. O. Hess, *Zur Adrenalinämie-Frage*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 91. 303; C. 1922. I. 428.) Zum Nachweis des Adrenalins im Blute bediente sich Vf. des LAEWEN-TRENDELEBURG'schen Froschpräparats. Gültigkeit haben in der vorliegenden Frage nur am arteriellen menschlichen Blut angestellte Unterss. auf Adrenalin. Beim Menschen gelingt es, intravenös gegebenes Suprarenin im Blute nachzuweisen. Gesunde Personen zeigen weder im arteriellen noch im venösen Gesamtcitratblut einen konstriktorisch wirkenden Stoff. Aber auch bei Hypertonikern, Nephritikern und Luetikern gelang es nicht mit Sicherheit, eine konstriktorische Substanz sofort nach der Blutentnahme nachzuweisen. Es scheint danach fraglich, ob wir von einer physiologischen oder pathologischen Adrenalinämie sprechen dürfen. (Münch. med. Wchschr. 69. 1297—1300. 8/9. 1922. Köln-Lindenburg, Med. Univ.-Klin.) LEWIN.

L. Karczag und F. Sternberg, *Studien an Blutzellen*. I. Mitteilung. *Über die Säurebehandlung der Blutzellen*. Nach Färbung (polychromatisch nach JENNER-GIEMSA, monochromatisch mit Fuchsin S, Brillantgrün, Krystallviolett) haben die Kerne der weißen Blutzellen verschiedene Resistenz gegen Einw. von Säure, im allgemeinen um so geringer, je jünger histogenetisch die Zelle ist. Die Empfindlichkeit sinkt mit steigender Säurekonz. Mit Säure vorbehandelte Zellen färben sich intensiver. Gefärbte rote Blutkörperchen sind gegen Säure widerstandsfähiger als ungefärbte. (Biochem. Ztschr. 132. 279—83. 9/10. [1/6.] Budapest, III. Med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

L. Karczag und F. Sternberg, *Studien an Blutzellen*. II. Mitteilung. *Über das Verhalten der Blutzellen gegen Wasserstoffsperoxyd*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch reines, neutrales, verd.  $H_2O_2$  werden bei längerer Einw. auf das (mit  $CH_3 \cdot OH$ ) fixierte, aber ungefärbte Präparat Myeloblasten, Myelocyten, polynucleäre Zellen und Lymphocyten zum Zerfall gebracht, während Normoblastenkerne und Erythrocyten sehr widerstandsfähig sind. Färbbarkeit bleibt trotz des Formverlustes erhalten. Die schädliche Wrkg. des  $H_2O_2$  beruht höchstwahrscheinlich auf tiefergreifender chemischer Veränderung des Protoplasmas und Kerneiweißes durch atomistischen O, aktiviert oder übertragen durch die Peroxydase, bezw. Oxydase der Zellen. Alter und Reife der Zellen spielen dabei eine entscheidende Rolle. — Das Hämoglobin der Erythrocyten, durch  $H_2O_2$  innerhalb der Zellen nicht angreifbar, wird dadurch nach erfolgter Hämolyse leicht unter Entfärbung zerstört. — Nachbehandlung panoptisch gefärbter Blutpräparate mit  $H_2O_2$  führt nur nach längerer Einw. zu nennenswerter Veränderung von Farbnuance und Zellform; die Oxydase dürften durch den Färbungsakt schwer gelitten haben. Oxydasegehalt, O-Empfindlichkeit und Veränderung durch Säure scheinen zusammenzuhängen. (Biochem. Ztschr. 132. 284—87. 9/10. [1/6.] 1922. Budapest, III. Med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

Trou-Hia-Hsü, *Über heterogenetische Agglutinine*. Das bisher vermifste V. spezifischer Agglutinine gegen Hammelblutkörperchen in heterogenetischen Antihammelblutseren ließ sich bei Verwendung von mehrere Tage altem Blute nachweisen. Die Form der damit erzielten Flocken ist von derjenigen mit isogenetischem Serum nicht unterschieden. Die Agglutinine beider zeigen gleiches Verh. gegen Einw. höherer Temp. Die Bakterien der Suspensionsfl. scheinen ohne Einfluß auf Zustandekommen der Agglutination. Durch Hitze, A., Ä., Osmiumsäure wurden die

Blutkörperchen nicht so, wie durch das Lagern für das heterogenetische Agglutinin empfindlich. Durch frische und gealterte Blutkörperchen des Hammels wird das isogenetische Agglutinin völlig, durch auf 100° erhitze teilweise, durch solche des Rindes wie durch Nierenzellen des Meerschweinchens nicht gebunden, während letztere das sich sonst gleich verhaltende heterogenetische Agglutinin binden. Frische und gealterte Hammelblutkörperchen haben wenigstens 2 bindende Gruppen, eine für das Agglutinin des Iso-serums und eine für dasjenige des Heteroserums, jene wird bei 100° beträchtlich geschwächt, diese nicht. Bei Rinderblutkörperchen fehlen beide Receptoren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 507—23. 30/9. [13/4.] 1922. Greifswald, Hygiene-Inst. der Univ.) SPIEGEL.

N. Yoshinare, *Die Zusammensetzung des Normalhämolytins des Rinder-serums für Meerschweinchenblut unter besonderer Berücksichtigung von Filtrationsversuchen und der Konglutination.* (Vgl. TANIGUCHI u. YOSHINARE, Brit. Medical Journal 1921. II. 239; C. 1921. IV. 1057.) Wird das Rinder-serum nicht durch Hitze, sondern durch Kerzenfiltration inaktiviert, so kann das Filtrat durch frisches Serum reaktiviert werden. Es gibt also auch hier Zusammenwirken von Amboceptor und Komplement, die Eigenart des Meerschweinchenhämolytins beruht nur auf seiner großen Labilität, schwachen Affinität und Ggw. störender Substanzen. In frühen Filtrationsstadien findet sich nur Antikörper, der bei längerem Stehen oder bei Erwärmen  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 53° die Bindungsfähigkeit verliert, nicht aber bei Behandlung mit Komplement adsorbierenden Stoffen. In späteren Teilen des Filtrats finden sich auch Konglutinine, die also mit den Hämolytinen nicht identisch sind, durch Hitze oder Komplementadsorbentien leicht inaktiviert, durch geringe Mengen Schweineserum reaktiviert werden, bei Stehen in Zimmer- oder Eisschranktemp. schnell abnehmen. (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 153—72. 1922. Glasgow, Univ.; Western Infirm.; Ber. ges. Physiol. 14. 550. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Fritz v. Gutfeld, *Über die Konstitution isogenetischer und heterogenetischer Hammelbluthämolytine und ihrer Antigene.* (Hämolytinstudien. III.) (II. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 461; C. 1922. I. 780.) Während mit frischem Hammelblut bei Kaninchen gewonnenes Immuneserum neben den isophilen Amboceptoren mehr oder weniger beträchtliche Mengen heterogenetischer enthält, ist das bei Meerschweinchen gewonnene rein isophil. Aus beiden Seren bindet frisches Hammelblut bedeutend mehr heterophilen als isophilen Amboceptor. Mit letzterem abgesätt. Hammelblut vermag noch isophilen zu binden, nicht aber umgekehrt. Vf. nimmt an, daß der isophile Amboceptor durch ein eiweißartiges Antigen gebunden wird, das heterophile durch einen Lipoidkomplex desselben Eiweißes, wobei die lipoiden Receptoren im Überschuß sein müssen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 524—45. 30/9. [10/5.] 1922. Berlin, Hauptgesundheitsamt der Stadt.) SPIEGEL.

E. Salkowski, *Ein Beitrag zur Frage nach der chemischen Natur der Toxine und Antitoxine.* Bericht über 1896 ausgeführte Vers., die nach folgendem Verf. aus *Diphtherieheilserum* zu fast oder ganz eiweißfreiem *Antitoxin* führten: Das mit feingepulvertem NaCl durch anhaltendes Schütteln gesätt., mit dem doppeltem Vol. gesätt. NaCl-Lsg. versetzte Serum wird mit Trichloressigsäure in Substanz oder in mindestens 10%ig. NaCl-Lsg. versetzt, so lange noch Fällung entsteht, der nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abfiltrierte Nd., mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen und von anhaftender Fl. auf mechanischem Wege möglichst befreit, mit W. verrieben und nach  $\frac{1}{2}$  Stde. filtriert. Die so erhaltene eiweißfreie Lsg. enthielt im Maximum 20% des im Serum vorhandenen Antitoxins. (Biochem. Ztschr. 132. 84—88. 9/10. [13/5.] 1922. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

R. Cecil Robertson, *Die Toxine des Shiga-Dysenteriebacillus.* Die Dysenteriebacillen vom Shigatypus bilden ein Endo- und ein Exotoxin; das zweite ruft die



nervösen Vergiftungserscheinungen hervor, wirkt aber auch, nur langsamer, auf die Darm-schleimhaut. Fütterung mit Shigabacillen schadet Kaninchen nicht. Die Bacillen werden weder durch Erhitzung auf  $100^{\circ}$  während 20 Min., noch durch Trocknen oder Acetonbehandlung ungiftiger. — Um ein ungiftigeres Antigen zu machen, wird die Bakterienm. mit starkem  $\text{NH}_3$  über Nacht bei  $37^{\circ}$  behandelt, mit 20% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert und der Nd. zur Vaccination benutzt. Er macht nur geringe lokale Rk. und immunisiert gut. (Brit. Medical Journal 1922. II. 729—30. Glasgow.) MÜ.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Vaccine und Neoplasmen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 778; C. 1922. III. 1176.) Entsprechend ihrer spezifischen Affinität läßt sich Neurovaccine in den ektoendodermnen Tumoren des Epithels züchten, während sie durch die mesodermnen Sarcome vernichtet wird. Unter dem Einfluß der Vaccine verlieren die neoplastischen Zellen ihre Übertragbarkeit. Das vaccinierte Epithelium erfährt einen Reiz zur Neubildung, erweicht dann, wird nekrotisch und schwindet. Die Krebszelle entnimmt dem Wirtsorganismus die diesem durch die Vaccine verliehene Widerstandsfähigkeit, wird aber nicht für sich impffest. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1649—52. 1916.\* 1922.) SPIEGEL.

A. Calmette, L. Nègre und A. Boquet, *Impfungsversuche beim Kaninchen und Meerschweinchen gegen die Tuberkuloseinfektion*. (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 35. 561; C. 1921. III. 1447.) Der durch Einführung von durch Gallenzüchtung veränderten Tuberkelbacillen in die Blutbahn genannter Tiere erreichte Schutz gegen Impfung mit virulenten ist nur vorübergehend, scheint beim Kaninchen vom 6., beim Meerschweinchen um den 5. Monat nach der Impfung aufzuhören, und zwar, sobald die Gallebacillen völlig ausgeschieden oder resorbiert sind und die Tiere die Reaktionsfähigkeit gegenüber Tuberkulin verloren haben. (Ann. Inst. Pasteur 36. 625—31. Sept. 1922.) SPIEGEL.

Leonard Mackey, *Einige Beobachtungen über die Bakteriologie und Vaccinotherapie der chronischen Bronchitis*. Im Auswurf von an chronischem Katarrh Leidenden fand Vf. in etwa 40% von 130 Fällen Pneumokokken, in etwa 44% Influenzabacillen. Im Nasenschleim sind die Pneumokokken noch häufiger. (128 Fälle: 47%) Man kann rezidivierende Bronchitiden durch Autovaccine aus dem Sputum oft heilen. Der Auswurf muß aber sofort und warm verarbeitet werden. Auch aus dem Nasensekret läßt sich eine brauchbare Vaccine machen. (Brit. Medical Journal 1922. II. 715—17. 21/10. 1922. Birmingham, Queens Hosp.) MÜLLER.

Walther Vermehren, *Betrachtungen zur unspezifischen und spezifischen Reiztherapie*. Die unspezifische Reizkörpertherapie kann bzgl. Immunisierung nicht der spezifischen gleichgesetzt werden; sie kann nur bei bereits eingeleiteter spezifischer Abwehr eine Mehrleistung derselben herbeiführen. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 649—52. 7/10. 1922. Berlin.) SPIEGEL.

H. Bechhold, *Tierexperimentelle Studien über Kolloidtherapie*. Vf. konnte in Verss. an Mäusen mit Bac. septicus durch unspezifische Proteinkörperinjektionen experimentelle akute Infektionen im Tiervers. heilen, Immunität u. Schutz erzielen. Dieser Schutz war jedoch nicht auf Proteinkörper beschränkt. Die chem. Konst. der therapeutischen Substanz hatte, wenn überhaupt, nur sekundäre Bedeutung, dagegen waren alle wirksameren Stoffe Kolloide, worunter auch Emulsionen rangieren; aber nicht alle Kolloide waren wirksam. Vf. empfiehlt die Einführung der Bezeichnung „Kolloidtherapie“, von der die „Proteinkörpertherapie“ ein Zweig ist. Der Dosierung ist in der Proteinkörpertherapie die größte Bedeutung zuzumessen, das Optimum der Heilwrkg. liegt innerhalb sehr enger Grenzen, etwas zu viel schadet ebenso wie zu wenig. Von mit kolloiden Ag-Präparaten (die, wie Kollargol, stets ein Schutzkolloid enthalten) behandelten Tieren überlebten ebensoviele mit Kollargol wie nur mit dem Schutzkolloid behandelte. Alle Verss. beziehen sich nur auf die Infektion mit Suisepcticus, bezw. Hühnercholera, es sind Schlüsse auf

andere Erreger nicht zulässig. (Münch. med. Wechschr. 69. 1447—49. 13/10. 1922. Frankfurt a/M., Inst. f. Kolloidforsch.) FRANK.

W. Pfeiler und V. Goertler, *Die Rauschbranddiagnose durch einen komplizierten Tierversuch, dargestellt an einem Fall aus der Praxis*. Zur Diagnose benutzen Vff. 2 Meerschweinchen, von denen das eine gegen Rauschbrand immunisiert ist. Das andere wird mit Bacillen vom Typus „GHON-SACHS“, mit HIBLERS Bacillenart XI und mit Bacillen des malignen Oedems vorbehandelt. Rauchbrand liegt vor, wenn nur das gegen das polyvalente Toxin immunisierte Tier stirbt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 88. 472—74. 8/8. 1922. Jena, Veterinäranstalt.) LEWIN.

L. Panisset und J. Verge, *Idiosynkrasie und Anaphylaxie*. Beide lassen sich in ihren klinischen Symptomen nicht voneinander trennen, wie Vf. an einem Pferd zeigen, bei dem Transfusionen von homologem Citratblut schwere Krisen erzeugten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1731—33. 26/6.\* 1922.) SCHMIDT.

George Hunter, *Die Diazoreaktion mit besonderer Berücksichtigung des Harns bei Masern*. Im Harn von Masernkranken ist die Diazork. zu etwa 85% ihrer Stärke durch die Histidinfraktion bedingt. Diese ist eben bei der Masernkrankheit vermehrt, die Histidinausscheidung recht hoch. (Brit. Medical Journal 1922. II. 751—52. Glasgow, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Herbert E. Landes, Lester E. Garrison und James J. Moorhead, *Eine Untersuchung bei experimentellem Diabetes*. Die Wirkung intravenöser Injektion von Pankreasperfusaten auf das Verhältnis  $d/n$  nach Pankreasausscheidung. Die Fl. (THYRODESCHE Lsg. oder defibriertes Hundeblut), die frisch exstirpiertes Hundepankreas bei Körpertemp. durchströmt hatte, vermochte, einem Hunde sofort nach Pankreasekstirpation injiziert, den Eintritt der Glucosurie nicht zu verzögern noch die absol. Menge des ausgeschiedenen Zuckers herabzusetzen. Der %ig. Gehalt des Harnes an Zucker war anfänglich vermindert, um später kompensierend zu steigen; diesen Effekt führen Vff. auf Blutdrucksteigerung zurück. (Arch. of internat. med. 29. 853—66. 1922. Univ. of Chicago; Ber. ges. Physiol. 14. 499. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Max Kahn, *Die Verfütterung nicht ketogener Fette mit ungerader Kohlenstoffzahl an diabetische Patienten*. Nach Einnahme eines synthetisch hergestellten derartigen Fettes (gemeint ist wohl ein solches, dessen Fettsäuren ungerade C-Zahl haben; der Ref. [SP.] blieb bei diabetischen Ketonurikern Steigerung der Acidose aus. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 265—66. 1922. New York City, BETH ISRAEL Hosp.; Ber. ges. Physiol. 14. 499. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

C. Hart, *Beiträge zur biologischen Bedeutung der innersekretorischen Organe*. I. Mitteilung. *Schilddrüse und Metamorphose*. Mit Thymus gefütterte Kaulquappen zeigen vermehrte Massenzunahme; Axolotl, denen die Thymus exstirpiert wurde, blieben, soweit sie den Eingriff überlebten, stark im Wachstum zurück. Durch mkr. Unters. gelingt es nachzuweisen, daß bei den mit Thymus gefütterten Kaulquappen die Schilddrüse hochgradig atrophiert, das Kolloid schwindet und die Follikel epithelien schwere Degeneration aufweisen. Zwischen Thymus und Schilddrüse besteht hinsichtlich der Funktion ein Gegensatz. Mit Schilddrüsen von Kälbern, Rindern, Hammeln und Menschen gefütterte Kaulquappen und Axolotl treten sofort in die Metamorphose ein. Die Umwandlung gelingt bei Axolotln jeden Alters. Schon wenige cm lange Tiere wandeln sich wie ausgewachsene um. Dem mit der Schilddrüsenfütterung vom Darm aus im Übermaß zugeführten spezifisch wirksamen Stoff gegenüber ist der Organismus nicht in der Lage, durch Wrkg. anderer endokriner Drüsen entgegenzuarbeiten. Bei reichlicher Schilddrüsenfütterung tritt eine fortgesetzte Häutung der Tiere ein. Alle umgewandelten Tiere sind kleiner und leichter als vorher. Immer besteht bei den sich umwandelnden Tieren ein schwerer Hungerzustand. Bei Zufuhr von nur wenigen g Schilddrüsensubstanz

bleibt die Freßlust bezw. das Freßvermögen leidlich erhalten oder stellt sich wieder her, dann kommt aber auch die Metamorphose nicht zum völligen Abschluß. Es wird das biologische Gesetz aufgestellt, daß äußere Einflüsse auf den Organismus, wie sie sich aus den Lebensbedingungen (Ernährung, Klima, Milieu) ergeben, im wesentlichen nur durch die Vermittlung des endokrinen Systems wirksam werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 127—50. 7/10. [1/3.] 1922. Berlin-Schöneberg.) AR.

C. Hart, *Beiträge zur biologischen Bedeutung der innersekretorischen Organe*. II. Mitteilung. *Der Einfluß abnormer Außentemperaturen auf Schilddrüse und Hoden*. (I. vgl. vorst. Ref.) Graue Hausmäuse wurden teils abnorm hohen Temp. (32—40°), teils abnormen Kältetemp. (4—7°) verschieden lange Zeit ausgesetzt und dann getötet. Bei der histologischen Unters. fand sich unter der Wrkg. hoher Wärme eine hochgradige Verkleinerung und funktionelle Atrophie der Schilddrüse mit Kolloidschwund und engen Follikeln, umgekehrt bei den unter abnorm niedrigen Temp. gehaltenen Tieren mit Kolloid prall gefüllte Follikel in den Schilddrüsen. Diese Veränderungen der Schilddrüse sind ausgleichbar und umkehrbar. Die Hoden der Wärmetiere zeigen je nach der Höhe der abnormen Temp. und der Dauer ihrer Einw. eine mehr oder minder hochgradige Degeneration des Parenchyms der samenbildenden Epithelien und eine bis zur völligen Zerstörung gehende Schädigung der Spermio-genese. Im Gegensatz hierzu fand sich in allen Fällen bei den Kältemäusen eine gut erhaltene, ja vielleicht sogar zuweilen gesteigerte Spermio-genese. — Die Veränderungen im Hoden bei gleichzeitiger Atrophie der Schilddrüse werden als ein ins Pathologische gesteigerter Ausdruck einer Umstellung im ganzen, durch abnorme Hitzegrade beeinflussten endokrinen System betrachtet, die Korrelation zwischen Schilddrüse und Hodenzellen als eine rein chemische. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 151—76. 7/10. [17/3.] 1922. Berlin-Schöneberg.) ARON.

## 6. Agrikulturchemie.

John Woodard, *Schwefel als Faktor der Bodenfruchtbarkeit*. In Bodenproben aus verschiedenen Teilen der Vereinigten Staaten wurde S der oberen Bodenschichten zu 0,0118—0,0905%, der stets größere P-Gehalt zu 0,0360—0,3407% gefunden. Es werden auf Grund der durch die jährliche Ernte der einzelnen Gewächse dem Boden entzogenen S-Mengen die Zeiten berechnet, für die der niedrigste bezw. höchste S-Gehalt des Bodens für jene ausreicht. (Botan. gaz. 73. 81—109. 1922; Ber. ges. Physiol. 14. 490. Ref. BRUNSWIK.) SPIEGEL.

T. L. Lyon und J. A. Bizzell, *Lysimeterversuche*. Durch das Kalken eines Velusialehm-bodens wurde keine bemerkenswerte Wrkg. auf die Menge des Regenwassers, das den Boden passierte, erzielt. Die Menge des Ca im Drainagewasser des unbepflanzten Bodens war größer als in der Ernte und im Drainagewasser zusammen des bepflanzten Bodens. Daraus folgt, daß durch das Bepflanzen das Ca im Boden selbst dann konserviert wird, wenn die Ernte fortgeschafft wird. Zugabe von Kalk vermehrt die Menge des Mg im Drainagewasser, während die Bepflanzung sie vermindert; dagegen wurde die K-Menge des Drainagewassers hierdurch nicht vermehrt. Ferner wurde durch Kalkgaben der Verlust an P durch die Ernten vermehrt. (New York Cornell Sta. Mem. 41. 51. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 225—26. Sept. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

J. J. Willaman und R. M. West, *Beziehungen zwischen den Inhaltsstoffen von Kartoffelknollen*. Tabellarische Übersicht über die aus Analysenresultaten von 56 Kartoffelproben berechneten Koeffizienten, welche die Beziehungen zwischen verschiedenen Bestandteilen der Knollen darstellen, und zwar: Trockensubstanz, N, Asche, Ä.-Extrakt, Stärke + Zucker in Beziehung zu D. und jenen. Aus ihren Ergebnissen folgern Vff., daß eine Kartoffel gezüchtet werden können müßte, die einen hohen Protein- mit hohem Trockensubstanzgehalt vereinigt und dabei doch

die erwünschte Mehligkeit besitzt. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 360—62. 1922. St. Paul, Minnesota agricult. exp. station; Ber. ges. Physiol. 14. 488. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Stoffert, *Kann die bestehende Kulturmethode und die heutige Ernährungsweise unserer Johannisbeeren zu Höchsterten führen?* Bei 10-jährigen Düngungsverss. an Johannisbeeren wurden sehr gute Erfolge durch Düngung mit 5 kg 40%ig. K-Düngesalz, 5 kg Thomasmehl und 4 kg  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  je Ar erzielt. Bei roten holländischen Johannisbeeren zeigten Cl-haltige K Salze schädliche Nebenwrkgg., die nach Düngung mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nicht aufgetreten waren. Unempfindlich gegen Cl-haltige K-Salze scheint die Sorte „rote Kirsche“ zu sein. (Dtsch. Obstbauzeitung 1922. 55. Peine; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 259—61. Oktober 1922. Ref. METGE.) BERJU.

W. Feldt, B. Hoffmann, W. Wölk und E. Wedell, *Über Düngung mit gesteigerten Gaben von schwefelsaurem Ammoniak zu Kartoffeln auf Moorboden.* Neben einer Grunddüngung von 6,3 dz/ha 40%ig. K-Salz und 4,7 dz Thomasmehl erhielt das erste Teilstück keinen N, Teilstücke 2, 3 u. 4 0,8, 1,6 u. 3,1 dz/ha  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Nur durch eine Düngung mit 0,8 dz/ha trat eine Ertragssteigerung von  $22,5 \pm 3,7$  dz/ha ein. Düngung mit 1,6 dz u. 3,1 dz  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  hatten im Vergleich zur schwächsten Düngung Ertragsverminderungen von 22 dz bzw.  $47,2 \pm 5,3$  dz ausgelöst. Der Stärkegehalt der Knollen wurde durch die drei verschiedenen  $\text{NH}_4$ -Gaben nicht beeinflusst. (Mitt. d. Vereins z. Förderung d. Moorkultur im Dtsch. Reich 40. 224. Königsberg; BIED Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 252—53. Oktober. Ref. METGE.) BERJU.

L. Maquenne und E. Demoussy, *Einfluß des Calciums auf die Ausnutzung der Reservestoffe während des Keimens der Samen.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Ann. science agronom. 38. 113; C. 1922. III. 59) untersuchten Vff. den Einfluß der Ggw. von Ca auf die Lösungsverhältnisse der Reservestoffe in den keimenden Samen und deren Verwandlung in unl. feste Zellsubstanz während der ersten Entwicklungszeit der jungen Pflanzen. Diese Unters. ergab, daß weder die Ggw. noch die Abwesenheit von Ca-Salzen einen merklichen Einfluß auf beide Vorgänge ausübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 249—52. 31/7.\* 1922.) BERJU.

## F. Bibliographie.

- Nernst, W., RUDOLF CLAUDIUS, geb. 2. Januar 1822, gest. 24. August 1888. 1869—1888 Professor der Physik an der Universität Bonn. Rede. Bonn 1922. gr. 8. 16 SS. mit Titelbild. (Gedenkfeiern der Universität Bonn.) Mark 9.
- Oden, Sv., Die Huminsäuren. Chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen. 2. unveränderte Auflage. Dresden 1922. gr. 8. Mit 21 Abbildungen u. Tabellen. Mark 130.
- Ostwald, W., Grundriß der Kolloidchemie. 1. Hälfte. 7. unveränderte Auflage. Dresden 1922. gr. 8. VI u. 330 SS. mit 60 Figuren u. 5 Tafeln. Mark 160.
- Pfeiffer, K., Über Erdöl, Bitumen, Ölschiefer u. künstliche Schmieröle. Festschrift zum 80. Geburtstag C. ENGLERS. Leipzig 1922. gr. 8. IX u. 100 SS. mit Bildnis ENGLERS. Mark 50.
- Reichenheim, P., Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Berlin 1922. 8. 85 SS. Mark 30.
- Rinne, Fr., Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Krystalle. 2. u. 3. erweiterte Auflage. Berlin 1922. 8. VIII u. 168 SS. mit 203 Figuren, 1 Zeichnung u. Bildnisse. Gebunden. Mark 104.
- Russell, A. S., An introduction to the chemistry of radio-active substances. London 1922. 8. sh. 6.