

# Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 2.  
(Wiss. Teil.)

10. Januar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Lindet, *J.-J.-Théophile Schloesing*. Geschichtliche Mitteilung über das Leben und die Arbeiten SCHLOESINGS. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 449 bis 458. Juni 1922.) SIELISCH.

John Satterly, *Der Reibungskoeffizient eines Gases. Ein einfacher Laboratoriumsversuch*. Für den Durchfluß eines Gases durch ein Capillarrohr gilt das POISEUILLESche Gesetz, sofern die Druckdifferenz an den beiden Enden der Capillare klein gegen jeden der beiden Drucke ist. Da in das POISEUILLESche Gesetz der Reibungskoeffizient in sehr einfacher Form eingeht, so gestatten derartige Durchströmungsvers., ihn für Luft zu bestimmen. Vf. bildet das Verf. als Praktikumsversuch aus. Es läßt sich auch deutlich die kritische Geschwindigkeit demonstrieren, bei welcher Wirbelauftreten beginnen und bei der das POISEUILLESche Gesetz seine Gültigkeit verliert. Bei bekannter Druckdifferenz, bekannter Rohrlänge und bekanntem Rohrdurchmesser sowie bekannter Reibungskonstante kann man rückwärts die durchströmende Gasmenge berechnen, und die Durchströmungsröhre vermag so ein Gasometer zu ersetzen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 15. III. 117—124. 1921. Mai 1920. Toronto Univ.) BYK.

D. Coster, *Über die Spektren der X-Strahlen und die Theorie der Atomstruktur*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 5. 139; C. 1922. I. 727). Vf. hat im Anschluß an seine früheren Verss. die L-Serie der Elemente von höherer Kernladungszahl untersucht, und zwar von Rb bis Ba. Der App. bestand aus einem X-Strahlen-Vakuum-Spektrographen und einem metallischen X-Strahlen-Rohr vom COOLIDGE-Typus. Um auch schwächere Spektrallinien zu erhalten, war es nötig, um ein Mehrfaches größere Spannungen zu benutzen als die kritische Erregungsspannung. Dabei traten allerdings leicht auch Linien von Verunreinigungen auf, die die Identifizierung der einzelnen Linien erschwerten. Die besten Platten wurden erhalten, wenn sich das fragliche Element als Metallblättchen auf der Antikathode anbringen ließ, wie bei Sb, Sn, In und Cd. Ba, Cs, Te, Ru, Nb, Zr, Y, Sr und Rb wurden als Salze oder Oxyde benutzt. Als Standard-Linien dienten die  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ -Linien. Die Spektren von Ba und Cs wurden mit einem Steinsalz-Krystall, von Te-Pd mit einem Calcit-Krystall, Rh mit Calcit oder Gips und Ru bis Rb mit einem Gipskrystall aufgenommen. Die Linie war erheblich breiter als der Spalt, was für die Existenz eines endlichen Frequenzbereiches spricht. Für die oft schwierige Klassifikation der Linien gab das Relativitäts-L-Dublett einen Anhalt. Für die Elemente U-W sind die Intensitäten von  $\beta_3$  und  $\beta_4$  nicht sehr verschieden von einander, aber für Ba-Rb ist  $\beta_3$  weit intensiver als  $\beta_4$ . Die Satelliten von  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  wurden photometrisch untersucht. Übergänge  $L_3L_1$  und  $L_2L_1$  sind, wie die Verss. zeigen, nicht möglich. Die theoretische Diskussion seiner Beobachtungen schließt Vf. an die Verhältnisse bei den Edelgasen an. Die Verss. stützen die BOHRsche Theorie der Elektronenhüllen, wie sie sich aus der allmählichen Aufnahme von Elektronen aus dem Korrespondenzprinzip entwickeln lassen, besonders in dem hierfür charakteristischen Gebiete der seltenen Erden. (Philos. Magazine [6.] 43. 1070—1107. Juni. 1922.) BYK.

**Richard Zsigmondy**, *Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie. II. Elektrische Teilchenladung und der neue Begriff „Mizelle“.* (I. Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 98. 14; C. 1921. III. 690.) NÄGELI bezeichnete mit „Mizelle“ ein kristallines Einzelteilchen. Im Anschluß an COTTON, MOUTON u. DUCLAUX bezeichnet Vf. mit „Mizelle“ Teilchen von sehr verschiedener Beschaffenheit einschließlich der die elektrischen und zum Teil die chemischen Eigenschaften des Systems beherrschenden Doppelschicht. Es kann sich sowohl handeln um kristalline Primärteilchen (Au,  $V_2O_5$ ), wie um teilweise mit Fl. erfüllte Sekundärteilchen (NÄGELIS Mizellverbände, wie Zinnsäure, CASSIUSscher Purpur) oder auch um Anhäufungen von Molekülen und Ionen von vorübergehender Beständigkeit, auch kombiniert mit Kondensationskernen (Seifenlsgg.). Sowohl die Primär- wie die daraus entstehenden Sekundärteilchen, sowie der Grad ihrer elektrischen Ladungen können zuweilen eine relativ große Beständigkeit aufweisen. Die Teilchen verhalten sich dann so, als ob sie echte, einigermaßen stabile, polyvalente Ionen einer Substanz von hohem Mol.-Gew. wären. Je nach den Entstehungsbedingungen läßt sich die Größe der Primär- und Sekundärteilchen zielbewußt variieren. Vermehrung des Peptisationsmittels kann eine solche Verkleinerung der Sekundärteilchen und des Verhältnisses Masse zu Ladung herbeiführen, daß man zuweilen die sehr kleinen elektrisch geladenen Kolloidteilchen kaum noch von echten Ionen unterscheiden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 292—322. 24/5. [31/3.] 1922. Göttingen, Inst. f. anorgan. Chemie.)

LIESEGANZ.

**R. Zsigmondy**, *Aus dem Gebiete der Kolloidchemie. Über Strukturlehre.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 101. 292; vorst. Ref.) Die Primärteilchen, d. h. kleine, ultramikroskopische Teilchen bestimmter Zus., die mit der Materie des Dispersoids massiv erfüllt sind, werden hier als „Protone“ bezeichnet; die Sekundärteilchen, d. h. durch Zusammentritt der Protone entstehende Aggregate, die also nicht massiv erfüllt sind, als „Polyone“. Nicht immer bilden sich Polyone beim Zusammentritt von Protonen. Denn fl. Protone können einheitlich größere Tröpfchen bilden. In diesem Falle ist die Oberflächenverkleinerung erheblich viel größer. — Als verschieden von den Protonen und Polyonen werden jene Teilchen betrachtet, welche z. B. in Mischungen von Phenol und W. im kritischen Gebiet auftreten und dort die Trübungen veranlassen. Sie werden als „Vaillone“ bezeichnet. Vielleicht haben sie für die Kolloidchemie Bedeutung in den Lsgg. von Harz in A. + W., Gelatine in W. + A., also in Fällen, wo zwei Bestandteile unbegrenzt mischbar sind, der dritte aber nur in einem derselben l. ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 449 bis 451. 15/8. [14/6.] 1922.)

LIESEGANZ.

**Allen G. Shenstone und Herman Schlundt**, *Eine Bestimmung der Zahl der in der Sekunde von Thorium-C von bekannter  $\gamma$ -Aktivität emittierten  $\alpha$ -Teilchen* Die Best. geschah durch Vergleich mit der bekannten Zahl der von RaC emittierten Teilchen. Die Zählung konnte in beiden Fällen durch Benutzung einer rotierenden Scheibe mit ausgeschnittenem Sektor erleichtert werden. Es wurde darauf geachtet, daß bei den Vergleichsverss. stets der gleiche Teil des ZnS-Schirms den Teilchen ausgesetzt wurde, weil die Empfindlichkeit eines solchen Schirmes von Stelle zu Stelle stark wechseln kann. Die Zahl der Teilchen des ThC ergab sich zu 0,75 derjenigen von RaC. In Ergänzung der Verss. wurden Absorptionsmessungen für die  $\gamma$ -Strahlen ausgeführt. (Philos. Magazine [6.] 43. 1038—1047. Juni 1922. [1921]. Cambridge, CAVENDISH Lab.)

BYK.

**C. F. Bickerdike**, *Die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elektronen.* (Vgl. JEANS, Philos. Magazine [6.] 27. 14; C. 1914. I. 843) Die Unvereinbarkeit des Gleichverteilungsgesetzes der Energie im Falle der Strahlung mit der Erfahrung behandelt Vf. in der Weise, daß er die Wrkg. auffallender Strahlung nicht auf das Elektron selbst, sondern auf die es umgehenden Kraftlinien betrachtet. Er macht

ferner darauf aufmerksam, daß sich bei Betrachtung der Zusammenstöße mit Gas-molekülen andere Gleichgewichtsverhältnisse ergeben, wenn man die Zahl der Teilchen groß auch gegen die sonst in der Gastheorie angenommenen Zahlen nimmt. Denn dann finden die Zusammenstöße nicht nacheinander, sondern zum großen Teile gleichzeitig statt. (Philos. Magazine [6] 43. 1064—1070. Juni 1922.) BYK.

**B. Whiddington**, *X-Strahlen-Elektronen*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 20. 442; C. 1922. I. 1215.) Vf. hat mittels seiner Methode bisher Elektronen aus 8 Elementen untersucht, nämlich *Al, Cu, Zn, As, Sr, Mo, W, Bi*. Die Röntgenstrahlung stammte von Rh. Es werden Banden mit mehr oder weniger scharfer Begrenzung an der Seite der größeren Geschwindigkeit beobachtet. Die Maximalgeschwindigkeit gehört zu Elektronen, die aus der Oberfläche der Substanz stammen, deren Geschwindigkeit noch nicht durch die Nähe anderer Atome, die die Strahlen durchsetzt haben, beeinflußt ist. Für jedes einzelne Metall werden die vermutlichen Elektronenringe angegeben, aus denen die Elektronen stammen. Die Elektronenemission nimmt mit der Kernladungszahl zu. In Fällen, wo eine Frequenzdifferenz zu erwarten gewesen wäre, die kleiner ist als die des K-Rings, wurde keine Linie beobachtet. (Philos. Magazine [6] 43. 1116—1126. Juni [3/4.] 1922. Leeds, Univ.) BYK.

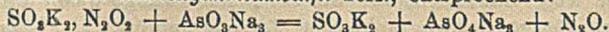
## B. Anorganische Chemie.

**J. S. Townsend** und **V. A. Bailey**, *Die abnorm großen freien Weglängen von Elektronen in Argon*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 593; C. 1922. I. 1269.) Da bei den bisherigen Verss. die freie Weglänge mit abnehmender ungerichteter Geschwindigkeit zugenommen hatte, prüften Vff., ob sich diese Gesetzmäßigkeit auch bei weiterer Herabsetzung der Geschwindigkeit bestätigt. Diese kann stark durch Zusatz von  $H_2$  zu A erniedrigt werden. Die mittlere freie Weglänge des Gemisches kann gefunden werden, indem man die Geschwindigkeit in Richtung der elektrischen Kraft und die unregelmäßige Geschwindigkeit bestimmt, wobei man die mittlere freie Weglänge in A relativ zu derjenigen in  $H_2$  erhält. Die Weglänge in A ergibt sich so 60 mal so groß wie die in  $H_2$ . (Philos. Magazine [6] 43. 1127—1128. Juni 1922. Oxford.) BYK.

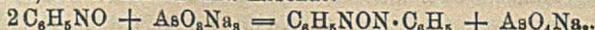
**A. Gutmann**, *Über die Einwirkung von Stickoxyd- und Hydroxylaminverbindungen auf tertiäres Natriumarsenit*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 821. 48. 59; C. 1912. I. 1617. 1915. I. 362.) Einw. von NO auf eine Lsg. von  $As_2O_3$  in 20%ig. NaOH lieferte  $N_2O$  und Arsenat, wohl gemäß:



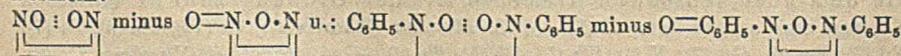
$Na_3AsO_3$  wird von *Stickoxydkaliumsulfid* zers., entsprechend:



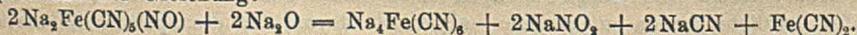
*Nitrosobenzol* reagiert mit  $As_2O_3$  in NaOH erst auf sd. Wasserbade unter B. von Azoxybenzol, etwas Anilin und Arsenat:



Somit haben NO und  $C_6H_5NO$  oxydierende Eigenschaften. Für sie werden die Formeln:

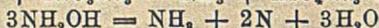


zur Diskussion gestellt. — *Nitroprussidnatrium* gab mit  $As_2O_3$  in 20%ig. NaOH bei Zimmertemp. eine intensiv dunkelrote Lsg., die beim Kochen heller wurde. Geruch nach HCN, B. von Ferrocyanatnatrium und  $HNO_2$ , kein Arsenat, Rk. entsprechend der Gleichung:

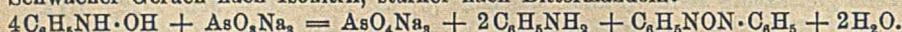


Die NO-Gruppe ist danach hier reaktionslos und als 2-wertig zu betrachten. —

Einw. von  $NH_2OH$  im Wasserbade ergab  $NH_3$  und Arsenat. Nach seiner Menge ist Rk. gemäß:  $NH_2OH + AsO_2Na_3 = NH_3 + AsO_4Na_3$  und daneben:



anzunehmen. —  $\beta$ -Phenylhydroxylamin wird zu Azoxybenzol und Anilin reduziert. Schwacher Geruch nach Isonitril, starker nach Bittermandeln:



Die B. von Anilin zeigt den Peroxydcharakter des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins. Das isomere p-Aminophenol ist ohne Einw. auf Arsenit. —  $\beta$ -Äthylhydroxylamin gibt mit überschüssiger Na-Arsenitlg. Arsenat und Äthylamin, zeigt also nur Peroxydcharakter. — *N*-Dimethylanilin-Noxyd wird von  $As_2O_3$  in NaOH unter Selbsterwärmung zu Dimethylanilin reduziert, *Chininoxyd* (SPEYER und BECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1321; C. 1922. III. 269) zu Chinin. Beide Oxyde sind danach Peroxyde mit 4-wertigem O. Tert. Natriumarsenit ist demnach ein Spezialreagens auf 4-wertigen O. Tert. Natriumarsenit ist demnach ein Spezialreagens auf 4-wertigen O. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3007—12. 14/10. [21/8.] 1922. Weissenburg i. Bayern.) BENARY.

Albert C. Crehore, *Das Wasserstoffmolekül*. III. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 886; C. 1922. III. 461.) Vf. berechnet das Feld in der Umgebung seines Wasserstoffatoms, um die Kräfte zwischen zwei H-Atomen im  $H_2$ -Molekül zu ermitteln. Das Modell liefert dann auch die Dissoziationsenergie. Stabiles Gleichgewicht zwischen den beiden Atomen des Moleküls ist unabhängig von der besonderen Form der zugrunde gelegten elektrodynamischen Theorien, während die elektrostatischen Kräfte unstreitig nach dem NEWTONschen Gesetz anzusetzen sind. (Philos. Magazine [6] 43. 1025—1038. Juni 1922. [1/11. 1921.] Cleveland [Ohio.] BYK.

H. J. C. Ireton, *Selective Strahlungen an Quecksilberatomen besonderer Erregungsweise*. Vf. erläutert am BOHRschen Atommodell, in welcher Weise einzelne Hg-Linien durch gewisse andere von Hg-Dampf absorbierte erregt werden können. Er stellt Verss. darüber an, wie weit die Wellenlängen 5460,97 Å und 4046,78 Å vom Dampf emittiert werden, der vorher die Wellenlängen 2536,72 und 4358,66 Å absorbiert hat. Die Verss. sprechen für das Bestehen einer derartigen Anregung. Die Emission war verschieden, je nachdem der Hg-Dampf in Glas- oder Quarzgefäßen eingeschlossen war. In das Glasgefäß können die erregenden Strahlen zum Teil infolge seiner Absorption nicht eindringen. Mit Fluoreszenzerscheinungen hängt der erwähnte Unterschied nicht zusammen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 15. III. 131—140. 1/5. 1921. Univ. Toronto, Physikal. Inst.) BYK.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Assar Hadding, *Mineralienanalyse nach röntgenspektroskopischer Methode*. Vf. hat eine Reihe von Mineralien, für die vertrauenswürdige quantitative Analysen vorliegen, nach röntgenspektrographischer Methode geprüft. 1. *Platin* (Kolumbia). Im Spektrogramm nachgewiesen: Pt (10), Ir (1), Os (1), Pd (2), Rh (1), Ru (1), Fe (3), Ni (2). (Die eingeklammerten Zahlen bedeuten geschätzte Intensitäten der  $\alpha$ -Linien). — 2. *Fluocerit* (Oesterby): Ce (8), Pr (4), Nd (6), Sm (4), Gd (4), Er (1), Y (4). Das bemerkenswerteste an dieser Aufnahme ist das Auffinden einer Linie, die dem noch fehlenden Elemente mit der Ordnungszahl 61 (zwischen Nd und Sm) angehört: 61 (1). — 3. *Monazit* (Kärrarfvet): Ce (10), La (5), Pr (7), Nd (7), Sm (6), Gd (7), Y (4), Th (5), Pb (5), Fe (4). — 4. *Gadolinit* (Ytterby): Ce (3), Nd (2), Sm (3), Dy (2), Gd (2), Er (2), Lu (1), Yb (1), Y (9), Pb (2), Fe (10), Mn (1). — Die Intensitäten geben die prozentischen Resultate der chemischen Analysen gut wieder; nur ist die Diagnose durch Röntgenspektrographie ungleich feiner und empfindlicher; selbst sehr geringe Mengen eines Stoffes geben sich durch verhältnismäßig deutliche Linien zu erkennen, abgesehen davon, daß die Spektrogramme linienarm und infolgedessen viel übersichtlicher sind als Bogenspektrogramme. Die Spektro-

gramme umfassen nur die schwereren Grundstoffe in der K-Serie von 21 Se bis 50 Sn und in der L-Serie von 53 J bis 92 U. Bei den Aufnahmen wurde eine Röntgenröhre von bereits beschriebener Form (Ztschr. f. Physik 3. 369; C. 1923. II. 16) und ein kleiner Spektrograph mit drehbarem Krystall benutzt. Im allgemeinen wurde eine Kupferantikathode, eine Expositionszeit von 20–40 Minuten, 10–20 Milliamp. bei 30000–40000 V. verwendet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 195–200. 20/6. [2/5.] 1922. Lund, Geolog.-mineralog. Inst. d. Univ.) MEYER.

A. J. McDermid, *Erzlager der Gold Hill-Grube zu Quartzburg, Idaho*. Die geologischen Verhältnisse dieses V. von *Golderzen* werden ausführlich errörtert. (Engin. Mining Journ. Press 114. 537–40. 23/9. 1922.) DITZ.

H. Nishihara, *Die wichtigsten Erzgruben in Japan*. Die geographischen, geologischen und mineralogischen Verhältnisse der wichtigsten Lager von Au-, Ag-, Cu-, S-, Sb-, Mn-, Sn- und W-Erzen werden beschrieben und Angaben über die Produktionsverhältnisse im Jahre 1917 gemacht. (Engin. Mining Journ. Press 114. 239–44. 5/8. 1922.) DITZ.

J. B. Wright und George W. Heise, *Die Radioaktivität der Wässer der Philippinen*. Die Radioaktivität wurde bestimmt mit dem App. von SPINDLER und HOYER (Aluminiumblatt-Elektroskop), der schon zu früheren Unterss. (vgl. WRIGHT und SMITH, Philippine Journ. of Science 9. A. 51; C. 1914. II. 507) diente. Die Ergebnisse der Unterss. wurden bereits (Journ. Physical Chem. 21. 525; C. 1921. III. 860) mitgeteilt. (Philippine Journ. of Science 12. A. 145–63. Mai [29/1.] 1917. Manila.) RÜHLE.

George W. Heise, *Die Radioaktivität von Wässern des gebirgigen Teiles des nördlichen Luzon*. (Vgl. WRIGHT u. HEISE, Philippine Journ. of Science 12. A. 145; vorst. Ref.). Die fragliche Gegend ist vulkanisch; sie hat einen Überfluß und eine Mannigfaltigkeit an zum Teil h. und stark mineralischen Quellen. Es wird zunächst an Hand eines Lageplanes die Örtlichkeit u. die Lage der untersuchten Quellen besprochen. Der verwendete App., der gegen früher (l. c.) etwas abgeändert ist, wird an Hand einer Abbildung gezeigt. Die Ergebnisse der Unterss. der Quellen (Höhe über dem Meeresspiegel, Temp., Gehalt an Radiumemanation im Liter als  $g \text{ Ra} \times 10^{-12}$ , sowie die chemische Zus.) werden in Tabellen zusammengefaßt gegeben. Der Gehalt an Emanation schwankt von 0–1325  $\times 10^{-12}$ ; diese Quelle liegt 850 m über dem Meere, Temp. 25°, Kapazität in der Minute 20 Liter, Alkalität ( $\text{CaCO}_3$ ) 185,0, Acidität ( $\text{CO}_2$ ) 38, Fe 0,13, Cl 7,0, Carbonate als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0, Dicarbonate ( $\text{HCO}_3$ ) 226, Sulfate ( $\text{SO}_4$ ) 56,4, Härte als  $\text{CaCO}_3$  170,0. Die Zahlen bedeuten Teile in 1 Million. Die zahlreichen Salzquellen dieser Gegend zeigten nicht mehr als kleine Beträge Aktivität, auch die h. Quellen waren nur schwach, wenn überhaupt radioaktiv. (Philippine Journ. of Science 12. A. 293–305. Nov. [Juli] 1917. Manila.) RÜHLE.

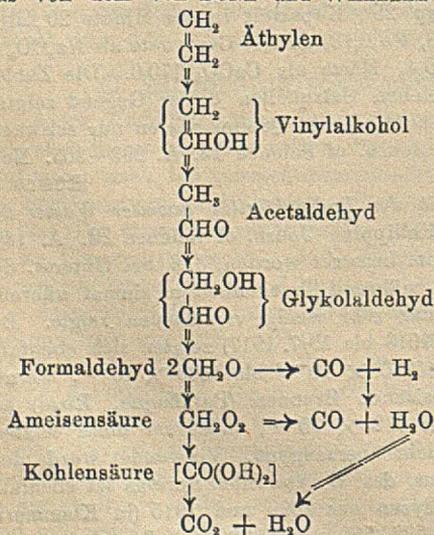
George W. Heise, *Die Beständigkeit der Radioaktivität gewisser Wasser der Philippinen*. (Vgl. WRIGHT u. HEISE, Philippine Journ. of Science 12. A. 145; vorvorst. Ref.) Es war früher (l. c.) bereits bemerkt worden, daß bei Unterss. der Radioaktivität von Sibal Springs, einmal während Trockenheit u. einmal während der Regenzeit, sich der Gehalt daran nur sehr wenig verschieden zeigte. Bei neueren Unterss. derselben Quelle (10/4. 1916 bis 15/7. 1917) zeigten sich ebenfalls nur geringe Schwankungen, nämlich von  $1270 \times 10^{-12}$  bis  $1330 \times 10^{-12}$ . Ferner ergaben sich bei einem fließenden artesischen Brunnen (Parañaque, Rizal) am 2/6. 1916  $640 \times 10^{-12}$  und am 19/6. 1916  $632 \times 10^{-12}$ , indes ist diese letztere Übereinstimmung als zu allein stehend nicht überzeugend. Verwendet wurde derselbe App. wie früher. Die chemische Zus. des W. von Sibal Springs ist ebenfalls sehr übereinstimmend, nämlich bei 2 Analysen aus 1890 und 1915 (in Klammern) als Teile in 1 Million: Trockenrückstand 532 (550),  $\text{SiO}_2$  30 (15), Dicarbonate als

HCO<sub>3</sub> 477 (460), SO<sub>4</sub> 13 (0), Cl 42 (32), Ca 153 (150), Mg 17 (14). (Philippine Journ. of Science 12. A. 309—11. Nov. [August] 1917. Manila.) RÜHLE.

J. E. Wright und G. W. Heise, *Der Radiumgehalt von Wasser aus der chinesischen See*. Vff. erörtern zunächst an Hand des vorhandenen Schrifttums gleiche Bestst. von W. aus anderen Teilen des Ozeans (vgl. LLOYD, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 580; C. 1915. II. 362). Vff. haben eine Probe untersucht, die in einer Menge von etwa 40 Litern in 2 m Tiefe auf der offenen See in einer Entfernung von etwa 8 km vom Eingange der Bucht von Manila entfernt entnommen wurde. Zur Gewinnung der Emanation diente das Verf. der Absorption mit Holzkohle (Cocosnußkohle); darauf wurde die Emanation in die Ionisationskammer des Elektroskops von SPINDLER u. HOYER übergeführt und in üblicher Weise bestimmt (vgl. WRIGHT u. SMITH, Philippine Journ. of Science 9. A. 51; C. 1914. II. 507). Gefunden wurden im Mittel dreier Bestst.  $0,2 \times 10^{-12}$  g im Liter W. Die Anordnung der verwendeten Apparatur wird an zwei Abbildungen erläutert. (Philippine Journ. of Science 13. A. 49—56. März 1918. [22/10. 1917.] Manila.) RÜHLE.

### D. Organische Chemie.

E. W. Blair und T. Sherlock Wheeler, *Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit besonderer Berücksichtigung der Erzeugung von Formaldehyd*. Teil I. *Die Wirkung von Sauerstoff auf Äthylen*. Die Unterss. ergänzen die Verss. von WILSTÄTTER und BOMMER (LIEBIGS Ann. 422. 36; C. 1921. I. 727) und ändert sie in einiger Beziehung ab (vgl. auch BONE und WHEELER, Journ. Chem. Soc. London 85. 1637; C. 1905. I. 428 und BONE und STOCKINGS, Journ. Chem. Soc. London 85. 693; C. 1904. II. 301). Grundsätzlich sind die Ergebnisse der Vff. in voller Übereinstimmung mit der Hydroxylierungstheorie der Verbrennung von KW-stoffen nach BONE u. seinen Mitarbeitern. Selbst unter sehr verschiedenen äußeren Bedingungen ändern sich die Stufen, nach denen die Verbrennung des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vorschreitet, nicht. Die B. von Formaldehyd in Berührung mit Katalysatoren u. bei Verbrennungen unter Entflammung wurde erwiesen. Auch Acetaldehyd ist unter verschiedenen Bedingungen bei den Oxydationen entdeckt worden, sodaß der Verlauf der Rk. zwischen O und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch nebenstehendes Schema dargestellt wird, das von dem von BONE und WHEELER (l. c.) aufgestellten nur in Einzelheiten abweicht. Die doppelten Linien im Schema ( $\Rightarrow$ ) sollen den üblichen Verlauf der Oxydation andeuten.



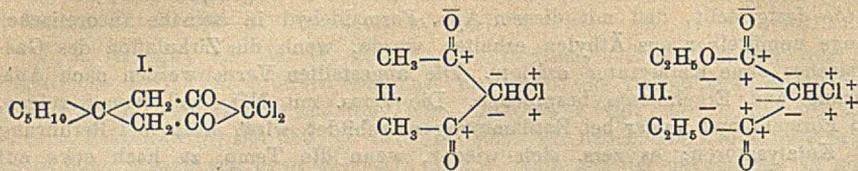
Das C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> stellten sich Vff. nach dem Verf. von NEWTH (Trans. Chem. Soc. 1898. 915) her. Der für direkte Verss. verwendete App. wird an Hand einer Abbildung nach Einrichtung u. Handhabung beschrieben; er entspricht im übrigen dem von WILSTÄTTER benutzten. Weiterhin werden im einzelnen die Verss. mit Katalysatoren (Pt-Gaze) und mit Formaldehyd-Stabilisatoren (Dampf, NH<sub>3</sub>), sowie an Hand einer Abbildung der App. für die Zirkulation der Gase beschrieben. Dieser App. wurde bei den späteren Verss. verwendet, da es mit ihm besser möglich war, dem Ver-

laufe der Reaktion zu folgen, selbst wenn diese nur langsam verlief; außerdem wurde festgestellt, daß mit diesem App. Formaldehyd in beinahe theoretischer Menge unmittelbar aus Äthylen erhalten wurde, wenn die Zirkulation des Gasgemisches ohne Katalysator erfolgte. Die angestellten Verss. werden nach Ausführung und Ergebnissen besprochen. Die Verss. mit  $\text{NH}_3$  und Dampf zeigen, daß Formaldehyd immer bei Entflammungen gebildet wird, auch bei Berührung mit Katalysatoren; es zers. sich wieder, wenn die Temp. zu hoch etwa auf  $600^\circ$ , steigt, oder die Konzentration über 2% der Mischung geht. Andererseits wird Formaldehyd zu Ameisensäure oxydiert, wenn genug O vorhanden und die Zeit des Erhitzens genügend ist. Die Ameisensäure zers. sich leicht in CO und W. und das CO geht langsam in  $\text{CO}_2$  über. Acetaldehyd wird so häufig erhalten, daß Vf. glauben, daß bei den Bedingungen (langsame Verbrennung) ihrer Verss. Acetaldehyd als Zwischenprod. der Oxydation auftritt und nicht Dioxyäthylen. Bei Entflammungen indessen und bei durch Oberflächen oder Katalysatoren beschleunigter Oxydation mag wohl auch, wie BONE und WHEELER (l. c.) annehmen, der Verlauf der Rk. über das Dioxyäthylen führen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 303 bis 310. 15/9. 1922. R. N. Cordite Factory, Holton Heath, Dorset.) RÜHLE.

**Hugh Graham** und **Alexander Killen Macbeth**, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. Teil III. *Die Absorptionsspektren von Brommalonsäurederivaten und Nitroparaffinen und ihr Verhalten bezüglich einer Sauerstoffhalogenbindung*. (II. vgl. HIRST u. MACBETH, Journ. Chem. Soc. London 121. 904; C. 1922. III. 1252. Vgl. auch MACBETH u. PRATT, Journ. Chem. Soc. London 119. 1356; C. 1922. I. 12.) Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der Brom- und Nitrobrommalonester wurden für diese Verbb. Formeln mit Sauerstoffhalogenbindungen zur Diskussion gestellt, was für Bromnitromalonester sich in charakteristischer Lichtabsorption im Spektrum — analog dem Spektrum der K-Verb. des Nitromalonesters mit seinem der aci-Form entsprechenden Verlauf — ausdrücken mußte. Da aber Nitromalonester, Bromnitromalonester und Nitro-*i*-bernsteinsäureester dieselbe typische Absorptionskurve der Verbb. mit einer wahren  $\text{NO}_2$ -Gruppe zeigen, kann im Nitrobrommalonester das Halogen nicht an ein O gebunden sein. Derselbe Schluß gilt für Nitrohalogenmethane und Brommalonester bzw. -amide mit labilem Halogenatom, da sowohl Chlor- und Bromtrinitro-, Dibromdinitro- und Phenylbromdinitromethan als auch Chlor-, Brom- und Dibrommalonester wie auch Methyl-, Äthyl- und Propylbrommalonester denselben typischen Verlauf der Absorptionskurve haben. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1109—15. Juni. [29/4.] Univ. of St. Andrews. Univ. of Belfast.) BEHRLE.

**Alexander Killen Macbeth**, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. Teil IV. *Die tautomere Wasserstoffhypothese und die Entfernung des Halogenatoms aus aromatischen Nitroverbindungen*. (III. vgl. GRAHAM und MACBETH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1109; vorst. Ref.) Vf. findet die Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms in substituierten Nitroparaffinen, wie z. B. den Halogenderivv. des Nitroforms, und in anderen organischen Verbb. nicht genügend erklärbar durch die Hypothese (BURTON und KENNER, Journ. Chem. Soc. London 121. 489; C. 1922. III. 1081), daß diese Substanzen die Tendenz haben, ein tautomeres H-Atom an sich zu ziehen, da mehrere Fälle in der Literatur dieser Hypothese zuwiderlaufen. Viel bessere Erklärungsmöglichkeiten bietet die Theorie des Vfs. (Journ. Chem. Soc. London 121. 892; C. 1922. III. 1251). Gestützt wird diese weiterhin durch die Beobachtungen, daß Cyclohexanspiro-4,4-dichlorcyclohexan-3,5-dion (I.) von Hydrazinhydrat nicht angegriffen wird, während die entsprechende Dibromverb. unter gleichen Bedingungen ein Br durch H ersetzt; daß weder 3-Chlor- (II.) noch 3,3-Dichloracetylaceton mit Hydrazinhydrat reagieren; daß dagegen sowohl Monochlormalonester (aus Malonester und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Kp.}_{16} 118^\circ$ ,  $n_D^{14}$

1,4363) als auch *Dichlormalonester* (aus dem Monochlorester und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $K_p$  110°,



$K_p$ -776 233—234°,  $n_D^{14}$  1,4450) mit Hydrazin leicht ihr Chlor unter B. von Malonester,  $\text{N}_2$  und  $\text{HCl}$  abspalten. Die negativen Polaritäten der O-Atome in den 2 Carbonylgruppen geben den betreffenden Halogenatomen einen elektropositiven Charakter, und da Cl viel elektronegativer ist als Br, wird letzteres in der Spirodibromverb. so stark elektropositiv, daß es mit  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$  abgespalten wird, während das Cl in der Chlorverb. dies nicht tut, wie auch nicht in obigen Chloracetylacetonen (vgl. II.) In den Chlormalonestern (vgl. III.) wird die Wrkg. der 2 Carbonylgruppen verstärkt durch die Polaritäten der O-Atome der beiden Äthoxygruppen, sodaß das Cl leicht wegreduziert werden kann. — Zur aufgestellten Theorie stimmt auch, daß selbst eine so gelinde Reduktionsmethode wie die mit Eisenfeile und W. aus *Pikrylchlorid* das Cl unter B. von *Triaminobenzol* wegnimmt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1116—21. Juni. [29/4.] Univ. of St. Andrews.) BEHRLE.

C. Gastaldi, *Über die Darstellung der Methylencitronensäure*. Die Umsetzung zwischen *Citronensäure* und *Formaldehyd* ist als umkehrbare Rk. abhängig vom Druck. Bei Anwendung von 40 g *Citronensäure* und 6 g *Paraformaldehyd* in einer Bombe von 150 ccm Fassungsraum war die optimale Temp. 145°. Ausbeute 44%. Stand den gleichen Substanzmengen nur ein Vol. von 90 ccm zur Verfügung, so betrug die Ausbeute 74%. Sie dürfte sich durch weitere Erhöhung des Druckes noch steigern lassen. (Boll. Chim. Farm. 61. 353—57. 15/6. Mai 1922. Turin, Univ.) OHLE.

Hans Pringsheim und Karl Schmalz, *Über Tetralävoglucosan und Tetraglucosan*. Während Tetralävoglucosan und Tetraglucosan bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein Octacetat, dessen F. zu 84—86° bestätigt wurde, liefern (vgl. PICTET, Helv. chim. Acta 1. 226. 4. 788; C. 1919. I. 350. 1922. I. 404) in gewisser Analogie zu den Methylpolyamylosen (PRINGSHEIM u. PERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3162. 55. 1428; C. 1922. I. 321. III. 760), führt die Acetylierung der beiden Verb. mit  $\text{ZnCl}_2$  zu völlig acetylierten Deriv., dem Dodekaacetyltetralävo- und -tetraglucosan. Methylierung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NaOH}$  lieferte leicht völlig methylierte Prodd. Bei der Spaltung des Dodekamethyltetralävoglucosans entstanden die Tetramethylglucose und eine Dimethylglucose im Verhältnis 1:1. Danach kommt für den Aufbau des Tetralävoglucosans vor allem eine depolymerere Glucosidoanhydroglucose in Frage. Fest steht, daß in 2 der 4 Mol. Lävoglucosan die 1,6-O-Brücke sich aufrichtet und beim Polymerisationsprozeß die OH-Gruppe in 6-Stellung frei wird. (Vgl. KARRER u. SMIRNOFF, Helv. chim. Acta 5. 124; C. 1922. I. 1332.) Spaltung des methylierten Tetralävoglucosans ergab ca.  $\frac{1}{3}$  des Moleküls an Tetramethylglucose neben zwei andern undefinierbaren Spaltstücken. Die Zus. des Tetraglucosans dürfte also as. sein. — *Tetralävoglucosan*, Darst. nach PICTET mit A. statt  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Drehung nicht über +85° (statt über 100°) gefunden. Gibt auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$  *Dodekaacetyltetralävoglucosan*,  $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_{32}$ , II. in organischen Mitteln außer PAe. und Ä. Aus Bzl. + PAe. F. 125°, bei 108—109° Erweichen. Hygroskopisch.  $[\alpha]_D^{20} = +68,37^\circ$  (in Eg.); ein anderes Mal = +69,59°. — *Dodekamethyltetralävoglucosan*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{O}_{30}$ , aus Tetralävoglucosan bei zweimaliger Einw. von  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NaOH}$ ; nach Zusatz von Eg. in Chlf. gel. Schwachgelber Sirup, reduzierte

FEHLING'sche Lsg. nicht, ll. in organischen Mitteln außer PAe. Bei 1-stdg. Kochen mit 5%ig.  $H_2SO_4$ , Entfernen von  $H_2SO_4$  mit Baryt beim Eindampfen Sirup, gab mit Anilin in sd. A. *Tetramethylglucoseanilid*,  $C_{16}H_{27}O_6N$ , F. 136—137° aus A. Nach Abblasen von Anilin mit Dampf im W. Sirup einer nicht krystallisierenden *Dimethylglucose*,  $C_8H_{16}O_6$ , gab kein Osazon. — *Dodekaacetyltetraglucosan*,  $C_{42}H_{64}O_{32}$ , Darst. und Verb., wie beim Acetat des Tetralävoglucosans. Auch F. ebenso. Hygroskopisch.  $[\alpha]_D^{20} = +70,82$  u.  $70,11^\circ$  (in Eg.) — *Dodekamethyltetraglucosan*,  $C_{86}H_{64}O_{30}$ , Darst. wie beim Tetralävoglucosan bei zweimaliger Methylierung. Auch Säurespaltung ebenso. B. von  $\frac{1}{3}$  des Mol. Tetramethylglucose, einer in Ä. l. Verb. zur Hälfte und einem in Aceton l. Rückstand, ca.  $\frac{1}{4}$  der angewandten Menge. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3001—7. 14/10. [14/8.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

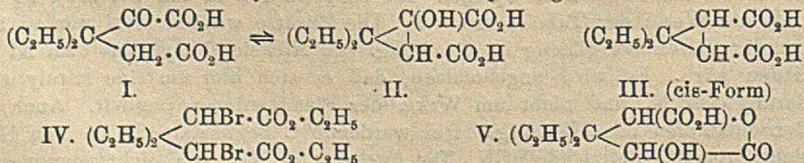
**K. A. Hofmann und Erich Will**, *Bildung von Acetylen und Ammoniak bei unvollständiger Verbrennung*. Zwecks Unters. des oxydativen Abbaues von Kohlenstoffverb. wurde das Prinzip der umgekehrten Flamme angewendet. Es wurde eine Luftflamme im Dampf des brennbaren Stoffes in einem geeigneten App. (Abbildung im Original) brennen gelassen. Die zum Teil stark gefärbten teerigen Stoffe wurden bisher nicht näher untersucht, sondern nur *Acetylen* und *HCN* bestimmt, die in einer schwach angesäuerten 5%ig.  $AgNO_3$ -Lsg., bezw. einer ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lsg. aufgefangen wurden. Die Ndd. wurden mit 5%ig. Ammoniakwasser behandelt, in dem  $Ag_2C_2$  unl. ist, das als  $AgCl$  gewogen wurde. Aus je 100 g der durch Luftflamme zers. C-Verb. wurden an Acetylen erhalten: Aus Bzl. 5 g, Phenol 4,4 g, Anilin 2,5 g, Diphenylamin 2,7 g, Carbazol 2,4 g, Pyridin 1,7 g, Anthracen 1,6 g, Anthracenrückstände 0,24 g, Urteer aus Steinkohle (Zeche MATTHIAS STINNES) 4 g, Rositzer Braunkohlenteermittelöl 1 g, Chinon 1 g, Hexan 2 g. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft ab, sie war auf das zur Erhaltung der Flamme nötige Minimum eingestellt. Die B. des Acetylens ist zum Teil jedenfalls thermischer Natur, es kann aber auch durch oxydativen Abbau entstehen. Die aus KW-stoffflammen in Luft entstehenden Mengen Acetylen sind stets sehr gering. An HCN wurden bei der Verbrennung mit innerer Luftflamme aus Anilin bis zu 3 g aus 100 g erhalten, aus Carbazol und Diphenylamin bis zu 1,5 g, auch Pyridin liefert nachweisbare Mengen. Auch hier handelt es sich vorwiegend um thermischen und oxydativen Abbau. Eine geringfügige B. von HCN erfolgt beim Verbrennen einer  $NH_3$ -haltigen Luftflamme in den Dämpfen von N-freien KW-stoffen. Dies ließ auch die B. von  $NH_3$  aus  $N_2$  und  $H_2$  mittels einer im  $H_2$  brennenden Luftflamme möglich erscheinen. Zur Prüfung diente eine im Original abgebildete Vorrichtung. Diese kann auch zur Vorführung von Flammenfärbungen dienen. Mengt man der Luft Dampf von Bzl. bei, so wird die Flamme leuchtend blau, durch  $BCl_3$  prachtvoll grün; Spuren  $OsO_4$  färben violett;  $TiCl_4$  leuchtend gelb,  $SiCl_4$  gelblichweiß, ebenso  $CrO_2Cl_2$ . Die Leuchterscheinungen ändern sich beim Zufügen der Zusätze zum äußern brennbaren Gase statt zum Luftstrom. Leichter reduzierbare Beimengungen, wie  $TiCl_4$  und  $CrO_2Cl_2$ , geben an den Wänden des Brennraumes Ndd. der betreffenden niederen Oxyde. Dies läßt sich für präparative Zwecke verwerten z. B. zur Darst. von  $TiCl_3$  u.  $SnCl_3$  (vgl. F. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1036; C. 1914. I. 1811).  $AsH_3$  liefert einen dichten As-Spiegel. An  $NH_3$  wurden in mg bei 100 l  $N_2$ -Gas der Luft die Werte der Tabelle erhalten. Die Zusätze wurden stets nur zu 1% angewandt. Besonders günstig ist die Wrkg. von Nickelcarbonyl, aus dem Ni abgeschieden wird. Es wird angenommen, daß es sich hier um eine katalytische Hydrierung des  $N_2$  und nicht um Wrkg. der Flammenionen handelt. Auch der aus Benzoldämpfen oder Leuchtgas frei werdende C begünstigt die B. von  $NH_3$ , vielleicht entsteht intermediär HCN. Die Ausbeute an  $NH_3$  war nicht nennenswert

zu steigern durch Aufbringen von verdampfbaren Salzen, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , auch nicht durch flächenhafte Ausbreitung der Luftflamme auf einer mit verschiedenen Salzen imprägnierten Tonscheibe oder durch Aufsetzen eines Invertglühstrumpfes auf die Brenneröffnung. Trotz der geringen B. von  $\text{NH}_3$  bei den Verss., kann sie doch bei Vergasung größerer Mengen Brennstoff in einer Luftflamme, z. B. in Generatoren für Torf- oder Braunkohlenvergasung zur Geltung kommen.

Äußeres Gas	Inneres Gas	$\text{NH}_3$
Luft	$\text{H}_2$	0
$\text{H}_2$	Luft	3,1
$\text{H}_2 + \text{AsH}_3$	"	0
$\text{H}_2 + \text{Bzl.}$	"	4,3
$\text{H}_2$	Luft + $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	0
"	" + $\text{SiCl}_4$	Spuren
"	" + $\text{TiCl}_4$	4,1
"	" + $\text{BCl}_3$	4,3
"	" + $\text{OsO}_4$	6,8
"	" + Kohlenstaub	5,5
"	" + Bzl.	8,1
Leuchtgas	Luft	8,0
"	Luft + $\text{CHCl}_3$	7,2
"	" + Bzl.	10,8
Leuchtgas + Nickelcarbonyl	Luft	16,5

(Ber. Dtsch. Chem. Ges, 55. 3223—33. 14/10. [7/9.] 1922. Berlin, Anorg. chem. Lab. d. techn. Hochschule.) BENARY.

**Shankar Shridhar Deshapande und Jocelyn Field Thorpe, Ring-Kettentautomerie.** Teil II. *Die Wirkung der gem-Diäthylgruppe auf den Kohlenstofftetraederwinkel.* (I. vgl. KON, STEVENSON und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 651; C. 1922. III. 1084.) Vff. finden, daß die Äthylgruppe den Tetraederwinkel der Kohlenstoffvalenzen, der von den 2 nicht zur gem. Diäthylgruppe gehörigen an C gebundenen Atomen gebildet wird, in stärkerem Maße ablenkt als die Methylgruppe (Wert  $109^\circ 28'$ ), wenn auch nicht so stark als der Cyclohexanring (Wert  $107^\circ 16'$ ), was auf die Wrkg. beider C-Atome der Gruppierung  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  zurückzuführen ist. Sie leiten dies daher ab, daß 1. die beiden Säuren I. und II. in der Weise tautomer sind, daß jede der beiden durch 64% ig. wss. Alkali in ein Gleichgewichtsgemisch von ca. 38% an I. und 62% an II. umgewandelt wird (in der gem. Dimethylreihe ist die Ketoform, in der Cyclohexanreihe die Oxyringform stabil), daß 2. die cis- und trans-Formen der 3,3-Diäthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure (III.) auch bei hoher Temp. von starken Säuren nicht angegriffen werden (analog der Cyclohexan-, entgegengesetzt zur gem. Dimethylreihe), daß 3. der Dibromester IV. unter vermindertem Druck unzers. destilliert (wie in der gem. Dimethyl-, entgegengesetzt zur Cyclohexanreihe), und daß 4. das Lacton V. und dessen Äthylester sich anders verhalten als die entsprechenden gem. Dimethylderivv. (vgl. Teil I.). — Bemerkenswert ist, daß die cis-Säure III. unter Einw. von Acetylchlorid nicht in das Anhydrid, sondern in die trans-Säure übergeht. Das Anhydrid kann über die trans-Säure mittels Acetanhydrids bei hoher Temp. dargestellt werden.



Experimentelles: 2 Mol. Cyanessigester mit 1 Mol. Diäthylketon bei 0° mit alkoh. NH<sub>3</sub> 2 Tage stehen gelassen ergeben das entsprechende Imid, das mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verseift wird zur  $\beta,\beta$ -Diäthylglutarsäure, (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Diese wurde mit SOCl<sub>2</sub> in das Chlorid umgewandelt und mit trockenem Br langsam versetzt (Badtemp. 70°), was nach Eingießen in A. und Kochen zum  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -diäthylglutarsäurediäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (IV.), Kp.<sub>7</sub> 190°, führte. —  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -diäthylglutarsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Aus Bzl. Prismen, F. 153° (Zers.). — Zu 60 g KOH in 50 ccm W. auf 150° erhitzt werden so schnell als angängig 20 g des Esters IV. gegeben, worauf aus der k., verd. angesäuerten Lsg. die trans-Säure fällt, während die cis-Säure (III.) aus dem Filtrat ausgeäthert und gereinigt wird. Ausbeute an trans-Form 3,2 g, an cis-Form 2,8 g. — *trans-3,3-Diäthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ll. in Aceton, wl. in k. W., unl. in Bzl. oder Chlf. Sublimiert beim Erhitzen, aus sd. W. Prismen, F. 240°. — *Dianilid*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Nadeln aus A., F. 274° (Zers.). — *cis-Diäthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> III. Sl. in Aceton, löslicher in k. W. als das trans-Isomere, unl. in Bzl. oder Chlf. Schm. bezw. sublimiert teilweise unter vermindertem Druck. Prismen, F. 170° unter Abspaltung von W. — *Anhydrid der cis-Säure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Aus der trans-Säure mit Acetanhydrid bei 250° (6 Stdn.) oder aus der cis-Säure beim Erhitzen unter vermindertem Druck über den F. Sehr hygroskopisch, geht dabei leicht in die cis-Säure über. Liefert mit Anilin in Bzl. das *Monoanilid der Säure* III., C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. Nadeln, F. 192—194° unter Abspaltung von W., wobei das *Anil*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. Nadeln, F. 120°, entsteht. — Hydrolyse des Dibromesters IV. mit sd. 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (24 Stdn.) führt zur *Oxylactonsäure* V., C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus Bzl. + Essigester Prismen, F. 148—149°. Sl. in W., Aceton, Essigester, wl. in Ä., swl. in h. Bzl. *Äthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Aus Chlf. + PAe. Nadeln F. 94—95°. — 12 g Dibromester IV. langsam zu einer sd. Lsg. von 36 g KOH in 42 ccm W. gegeben liefern hauptsächlich die Ketosäure I., die von etwas Ringoxysäure II. mit Ae. oder sd. Bzl. getrennt wird. —  $\alpha$ -Keto- $\beta,\beta$ -diäthylglutarsäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (I.). Aus Bzl. oder Aceton + PAe. Nadeln, Erweichen bei 125°, F. 127—128°. Sl. in W., Ä., Aceton, ll. in h. Bzl., Chlf., unl. in PAe. — *Semicarbazon*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Aus A. Prismen, F. 181° (Zers.). *Saures Ca-Salz*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>Ca. — *3,3-Diäthylcyclopropan-1-ol-1,2-dicarbonensäure*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (II.). 16 g von IV. werden so schnell als angängig zu einer sd. Lsg. von 56 g KOH in 48 ccm W. gegeben und 2 Minuten erhitzt. Es entstehen ca. 3,5 g II. und 0,5 g I. Aus W. oder Aceton + Bzl. Platten, F. 199—200°. Ll. in k. Aceton, l. in h. W., fast unl. in Ä. und Chlf. Reagiert nicht mit Acetyl- oder Benzoylchlorid. *Dianilid*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Aus A. Nadeln, F. 182°. *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>95</sub> 180—184°. Bildet mit sd. konz. HCl die Säure zurück. — Der mit sd. 64%ig. wss. KOH zu erreichende Gleichgewichtszustand von ca. 38% I. und 62% II. ist unabhängig von der Menge an Alkali und der Dauer des Erhitzens, stellt sich aber erst nach einer bestimmten Zeit ein. Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch die Löslichkeit in Ä. und das Semicarbazon von I. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1430—42. Juli. [1/6.] South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.)

BEHRLE.

**Christopher Kelk Ingold, Edward Arthur Perren und Jocelyn Field Thorpe, Ring-Kettentautomerie.** Teil III. *Das Vorkommen von Tautomerie des Dreikohlentstoff-(Glutaconsäure-)Typus zwischen einer homocyclischen Verbindung und deren ungesättigtem Isomeren mit offener Kette.* (II. vgl. DESHAPANDE und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1430; vorst. Ref.) Vff. geben als Fundamentalformel für Ring-Kettentautomerie folgende Gleichung, die sie als vom Typus einer intramolekularen MICHAEL-Rk. (= Kondensation zwischen einem  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ester und einer Verb. wie z. B. Cyanessigester) bezeichnen:



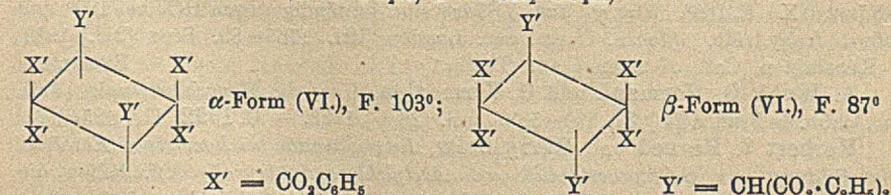
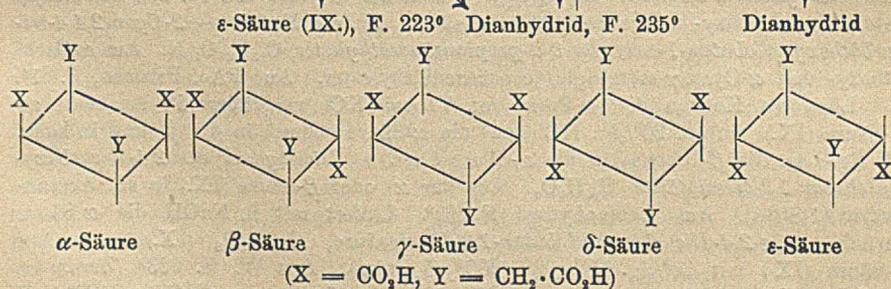
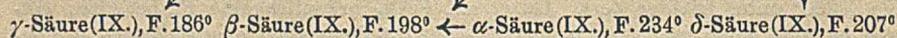
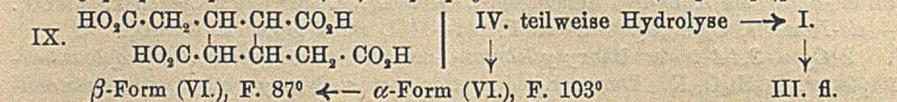
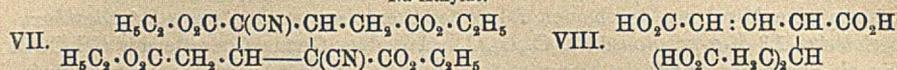
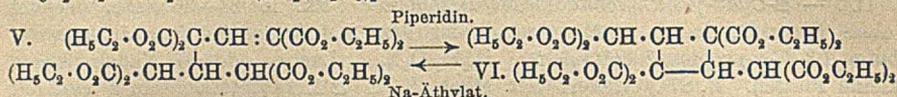
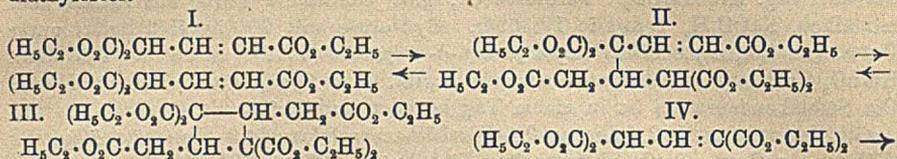
Zur Unters. der hierbei vorliegenden Verhältnisse benutzen sie Verb. der Glutaconsäurereihe und stellen daran folgende allgemeine Grundsätze auf, unter denen die MICHAEL-Rk. sich vollziehen kann. 1. Der an der Rk. teilnehmende Essigester muß einen negativen Substituenten wie die  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ - oder  $\text{CN}$ -Gruppe enthalten, um dem am selben C-Atom sitzenden H-Atom die nötige Beweglichkeit zu geben. 2. Der  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Ester darf nur schwach substituiert sein.  $\alpha$ - wie auch  $\beta$ -Substituenten verhindern die Rk. mit zunehmender Größe immer stärker, wohl infolge räumlicher Einflüsse, welche Regel aber für stark elektronegative Substituenten ( $\text{CN}$ - oder  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe) nur bedingte Gültigkeit hat.

Abweichend von GUTHZEIT, WEISS und SCHÄFER (Journ. f. prakt. Ch. [2.] 80. 435; C. 1910. I. 162) geben Vf. dem Dimerisationsprod. von  $\alpha$ -Carboxylglutaconsäuretriäthylester (I.) die Formel III., tautomer mit II. Die Selbstkondensation von  $\alpha,\gamma$ -Dicarboxylglutaconsäuretetraäthylester (IV.) vollzieht sich über V. zu VI und von  $\alpha$ -Cyanoglutaconsäurediäthylester über den ungesätt. Ester zu VII. (Formulierung abweichend von VERKADE [Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 27. 1133; C. 1919. III. 859]). — Es wird in dieser Arbeit erneut bestätigt, daß die bei MICHAEL-Kondensationen zwischen Estern erreichten Gleichgewichte von ganz anderer Ordnung sind als die mit den entsprechenden Na-Derivv. erhaltenen, was auch aus Betrachtungen über die Bildungswärmen der Na-Verb. folgt. Demzufolge geben Kondensationen mit Piperidin als Katalysator andere Resultate als die unter Verwendung von Na-Äthylat. Ausgehend von IV. oder VI. wird mit Piperidin (das auch fehlen kann) ein Gleichgewicht von über 80% der cyclischen Verb. VI., F.  $103^\circ$  und 10–20% des fl. Isomeren mit offener Kette (V.), erreicht. Zum Beweis der Konst. dient, daß V. bei Hydrolyse die Säure VIII. ergibt und durch  $\text{KMnO}_4$  aufgespalten wird, während VI. gegen letzteres beständig ist. Hydrolyse von VI. liefert 2,4-Dicarboxycyclobutan-1,3-diessigsäure (IX.), von der die 5 theoretisch möglichen Stereoisomeren isoliert sind. Die Selbstkondensationen der Glutaconsäureester legten den Gedanken nahe, diese auch gegenseitig zu kondensieren, wobei teilweise feste Körper erhalten wurden: es erwiesen sich aber alle fl. Prod. als (im Original in einem Fall formulierte) Isomergemische, aus denen kein bestimmtes isoliert wurde.

Experimentelles.  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylglutaconsäurediäthylester,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus  $\alpha$ -Formylpropionsäureäthylester und Na-Cyaneessigester mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. nach VERKADE (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 981), Kp.<sub>11</sub>  $150$ – $155^\circ$ . —  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -äthylglutaconsäurediäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ . Entsprechend aus  $\alpha$ -Formyl-n-buttersäureäthylester (dargestellt aus n-Butter- und Ameisensäureäthylester, zugegeben während 5 Stdn. zu Na in trockenem Ä., Kp.<sub>15</sub>  $100^\circ$ ). Farbloses, bewegliches Öl, Kp.<sub>14</sub>  $163^\circ$ . Hydrolyse ergab  $\alpha$ -Äthylglutaconsäure. —  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -phenylglutaconsäureäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ . Analog aus Phenylformylessigester, Kp.<sub>14</sub>  $200$ – $205^\circ$ . — Die Selbstkondensation der Glutaconsäureester wurden ausgeführt durch Stehenlassen von 20 g Ester mit 1 g Piperidin (oder auch ohne dieses) während eines Jahres, wenn nicht die Rk. schon vorher stattgefunden hatte. Ergab die erhaltene Fl. den ursprünglichen Kp. oder war das einzige saure Hydrolyseprod. eine Glutaconsäure, so wurde angenommen, daß keine Kondensation eingetreten war. — Durch Behandlung der als Kondensationsprodd. erhaltenen Cyclobutanester mit Na-Äthylat konnte die Kondensation wieder zu den entsprechenden Glutaconsäureestern rückgängig gemacht werden.

Die Selbstkondensation gingen nicht ein: Glutaconsäurediäthylester, dessen

$\alpha$ -Methyl- und  $\beta$ -Äthylderiv., Aconitsäureester,  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methyl- und  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -äthylglutaconsäurediäthylester,  $\alpha$ -Carboxy- $\gamma$ -methyl- und  $\gamma$ -äthylglutaconsäuretriäthylester,  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- und  $\gamma$ -phenylglutaconsäurediäthylester. — Definierte Kondensationsprodd. wurden erhalten beim Isoaconitsäureäthylester,  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester,  $\alpha$ -Cyan- und  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylglutaconsäurediäthylester.



$\alpha$ -Carboxyglutaconsäuretriäthylester (Isoaconitsäureäthylester) (I). Mit Piperidin dauerte die Rk. eine Woche, ohne dieses mindestens ein Jahr. — 2,2,4,4-Tetracarboxycyclobutan-1,3-diessigsäureäthylester (III). Farbloses, viscoses Öl, dest. nicht unzers. Braunfärbung mit FeCl<sub>3</sub> und Entfärbung einer bestimmten Menge von KMnO<sub>4</sub> deutet auf teilweise Isomerisation zu II. —  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester (IV). Kondensation in Ggw. von Piperidin ist in 2 Monaten beendet und liefert die  $\alpha$ -Form des 2,2,4,4-Tetracarboxycyclobutan-1,3-dimalonesters (VI.) (vgl. GUTHZEIT, WEISS und SCHÄFER, loc. cit.), F. 103°. Stabil gegen KMnO<sub>4</sub>, gibt keine Farbe mit FeCl<sub>3</sub>, welche Eigenschaften sich in Lsg. infolge Isomerisation

ändern. Hydrolyse gab die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure IX. In Nebenrk. entsteht bei dieser Kondensation Piperidinomethylenmalonsäurediäthylester  $C_8H_{10} > N \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2 = C_{18}H_{21}O_4N$ . Aus Bzl. gelbliche Platten, F. 216° (Zers.). —  $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma, \epsilon, \epsilon$ -Hexacarbäthoxyl- $\Delta^1$ - $\alpha$ -penten- $\delta$ -malonsäurediäthylester (V.) Aus IV. oder VI. durch Einstellung des Gleichgewichts, Ausfrieren von VI. und Entfernen von IV. durch Schütteln der äth. Lsg. mit  $Na_2CO_3$ . Farbloses Öl, gibt hellbraune Farbe mit  $FeCl_3$ , geht mit alkoh.  $NaOC_2H_5$  sofort in IV. über. Hydrolyse mit 20%ig. HCl liefert unter Entw. von  $CO_2$   $\alpha, \gamma, \epsilon$ -Tricarboxy- $\alpha$ -penten- $\delta$ -essigsäure (VIII). Sirup, der mit alkal.  $KMnO_4$  Oxalsäure u. Methantriessigsäure ergibt. —  $\alpha$ -Cyanoglutaconsäurediäthylester. Die Selbstkondensation ist in einem Tag beendet und liefert ein Gemisch des ungesätt. Isomeren mit 2,4-Dicyan-2,4-dicarbäthoxycyclobutan-1,3-diessigsäureäthylester (VII.). —  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylglutaconsäurediäthylester. Rk. in 24–36 Stdn. beendet (ohne Piperidin in ca. 3 Monaten) bildet den 2,4-Dicyan-2,4-dicarbäthoxycyclobutan-1,3-di- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  $C_{22}H_{30}O_8N_2$ . Lange seidene Nadeln bezw. kleine Platten. F. 87°. Liefert mit alkoh. KOH  $\alpha$ -Methylglutaconsäure und mit Säuren eine Mischung der beiden folgenden Stereoisomeren. — *trans*-2,4-Dicarboxycyclobutan-1,3-di- $\alpha$ -propionsäure,  $C_{12}H_{16}O_8$ . Aus dem Gemisch wurde mit  $CH_2COCl$  die *cis*-Säure als Anhydrid herausgelöst. Aus Eg. F. 251°, stabil gegen k.  $KMnO_4$ . — *cis*-Isomeres,  $C_{12}H_{16}O_8$ . Aus Ä. F. 144–145°, stabil gegen k.  $KMnO_4$ .

2-Cyan-2,4,4-tricarbäthoxycyclobutan-1-malonsäurediäthylester-3- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  $C_{26}H_{37}O_{12}N$ . Durch Kondensation von  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylglutaconsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Carboxyglutaconsäuretriäthylester in Ggw. von Piperidin wie oben. Kp.<sub>15</sub> 260° unter leichter Zers. Da er mit  $FeCl_3$  bräunlichgelbe Farbe gibt, enthält er wohl noch ungesätt. Isomere. — 2,2,4,4-Tetracarbäthoxycyclobutan-1-malonsäurediäthylester-3-essigester,  $C_{27}H_{40}O_{14}$ . Neben der  $\alpha$ -Form von VI. aus den Äthylestern der Carboxy- u. Dicarboxyglutaconsäure. Nadeln F. 92°. — 2-Cyan-2,4,4-tricarbäthoxycyclobutan-1-essigester-3- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  $C_{25}H_{38}O_{10}N$ . Aus  $\alpha$ -Carbäthoxy- und  $\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -methylglutaconsäurediäthylester. Aus PAe. Prismen, F. 81°.

Längeres Kochen der  $\alpha$ -Form von VI. mit KCl vergrößert die Ausbeute an  $\beta$ -Säure (IX.). In sd. 20%ig. HCl geht die  $\alpha$ -Säure schnell in die  $\beta$ - und in konz. sd. Eg.-Lsg. die  $\beta$ - ebenso in die  $\alpha$ -Säure über. — Dianhydrid der 2,4-Dicarboxycyclobutan-1,3-diessigsäure,  $C_{10}H_8O_8$ . Aus der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Säure (IX.) in sd. Acetanhydrid (1 Stde.). Aus Acetanhydrid F. 235°. Liefert mit h. NaOH die  $\alpha$ -Säure zurück. —  $\epsilon$ -2,4-Dicarboxycyclobutan-1,3-diessigsäure,  $C_{10}H_{12}O_8$  (IX.). Aus der  $\beta$ -Säure (IX.) mit 30%ig. HCl bei 200° (5 Stdn.). Aus W. F. 223° (Zers.). —  $\gamma$ -Säure (IX.) F. 186°. Die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Säure sind beständig gegen HCl bei 180° und liefern Anhydride. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1765–89. Sept. [2/6.] 1922. S. Kensington, Coll. of Science and Techn.)

BEHRLE.

A. Wahl, G. Normand und G. Vermeylen, Über die Monochlorotoluole. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 31. 570–583. Juni. [28/4.] 1922. — C. 1922. III. 1254.) Si.

Herbert S. Harned und Harry Seltz, Ionenaktivität bei homogener Katalyse. Die Bildung von *p*-Chloracetanilid aus Acetylchloraminobenzol. Vff. haben die Konstanten der Geschwindigkeit der Umlagerung von Acetylchloraminobenzol in *p*-Chloracetanilid, die durch HCl katalysiert wird, bei Temp. von 17,65°, 25° und 35° und bei Konz. der Säure von 0,1 bis 1,0 Mol. bestimmt. Vff. zeigen, daß diese Konstanten bei jeder Temp. dem Prod. der Aktivität aus H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> proportional sind. — Der Temperaturkoeffizient ändert sich beträchtlich mit steigender Temp. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1475–84. Juli [20/4.] 1922, Philadelphia, Univ.) So.

Alpheus W. Smith und C. E. Boord, Die Absorptionsspektren von Phenylazophenol und seinen Derivaten. Die Absorptionsspektren von Phenylazobenzol, den 3 isomeren Tolylazophenolen, Chlorphenylazophenolen und Nitrophenylazophenolen wurden nach der Visualmethode untersucht. — Die Substitutionsprodd. absorbieren

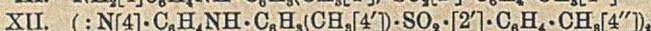
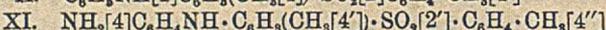
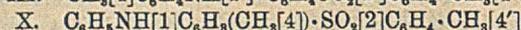
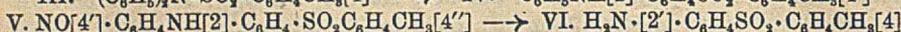
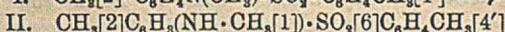
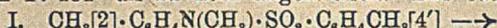
stärker im sichtbaren Teil als Phenylazophenol, und die Alkalisalze stärker, als die freien Farbstoffe. Die Reihenfolge der Absorption ist  $p > m > o$  mit Ausnahme der Nitroverb., wo sie  $p > o > m$  ist. — Vff. besprechen kurz die Absorptionsveränderung durch Substitution im Sinne der Theorie von MC CLELAND (Philos. Magazine [6] 29. 192; C. 1915. I. 343) (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1449—55. Juli [22/3.] 1922. Columbus [Ohio], Univ.) SONN.

**J. B. Conant, A. D. McDonald und A. Mc B. Kinney, Additionsreaktionen der Phosphorhaloide.** IV. Die Einwirkung des Trichlorids auf gesättigte Aldehyde und Ketone. (III. vgl. CONANT, BUMP und HOLT, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1677; C. 1922. I. 1288.) Bei Anwendung von Eg. oder Essigsäureanhydrid als Lösungsm. können auch aus den meisten Ketonen (wie aus den Aldehyden) mit  $\text{PCl}_3$  Oxyphosphinsäuren, die kristallisiert oder in Form von Pb-Salzen isoliert wurden, erhalten werden. — Mit Acetophenon und Aceton entstehen unges. Phosphinsäuren. — Benzophenon reagiert mit  $\text{PCl}_3$  bei  $150^\circ$  bei Ggw. von Benzoesäure. — Benzil und Anthrachinon ließen sich nicht in Rk. bringen.

Experimentelles. Allgemeine Darstellungsmethode: Man gibt das  $\text{PCl}_3$  (10% und mehr Überschuß) zu der Carbonylverb. bei einer Temp. unterhalb  $35^\circ$ , bewahrt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, 2—3 Stdn. auf und fügt dann etwas mehr als 3 Moleküle Eg. hinzu, indem man die Temp. auf  $20\text{--}30^\circ$  hält. Nach 12-std. Stehen gießt man in 300 ccm Eiswasser und dampft nach dem Durchschütteln auf dem Wasserbade ein. Wenn die zurückbleibende, gummiartige M. nicht kristallisiert, wird das Pb-Salz dargestellt. —  $\alpha$ -Phenylvinylphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{PO}_3\text{H}_2) : \text{CH}_2 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$ . Aus Bzl. +  $\text{CCl}_4$  kristallisiert, F.  $112^\circ$ . Sll. in W., ziemlich l. in A., wl. in Bzl. — Anilinsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NP}$ . Aus A. F.  $180\text{--}181^\circ$ . — L. in W. unl. in Ä. —  $\alpha$ -Oxyisopropylphosphinsäure. Aus h. Eg., F.  $167\text{--}169^\circ$ . — Pb-Salz der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methylpropylphosphinsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{PO}_3\text{Pb})(\text{OH})\text{CH}_3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4\text{PPb}$ . — Pb-Salz der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthylbutylphosphinsäure,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{PO}_3\text{Pb})(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{PO}_4\text{Pb}$ . — Pb-Salz der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -dimethylpropylphosphinsäure,  $(\text{H}_2\text{C})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{PO}_3\text{Pb})(\text{OH})(\text{CH}_3)$ . Sehr hygroskopisch. —  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyläthylphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ . Aus Bzl. F.  $181\text{--}182^\circ$ . —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -phenylpropylphosphinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Benzylacetophenon und  $\text{PCl}_3$ . Aus Bzl. F.  $165\text{--}168^\circ$ . Unl. in W., l. in A., Ä. u. Essigsäure. —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -( $\beta$ -phenyläthyl)- $\gamma$ -phenylpropylphosphinsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2) = \text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ . Aus Dibenzylaceton u.  $\text{PCl}_3$  bei Ggw. von Essigsäureanhydrid. Aus Bzl. F.  $173\text{--}174^\circ$ . Unl. in W., l. in  $\text{NaClO}_3$ -Lsg. —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -diphenylmethylphosphinsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH})(\text{PO}_3\text{H}_2) = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{P}$ . Zu einer geschm. M. von 10 g Benzophenon und 20 g Benzoesäure gibt man  $\text{PCl}_3$  (55% Überschuß), indem man die Temp. innerhalb 10 Min. auf  $155^\circ$  steigert. Man hält dann 2—3 Stdn. auf  $130^\circ$ , kühlt auf  $90^\circ$  ab und gießt in 500 ccm W. — F.  $171\text{--}172^\circ$ . Sll. in A., Ä. u. h. W., etwas l. in k. W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1928—35. August [28/5.] 1921. Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.) SONN.

**J. Halberkann, Umlagerung des Toluol-p-sulfonsäure-(diphenyl-, phenyl-p'-tolyl- und di-p'-tolylamids).** (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1833; C. 1921. III. 1190.) Auch rein aromatische sekundäre Amide sind der Umlagerung in isomere Sulfone fähig, wie am Diphenylamin, Phenyl-p-tolylamin und Di-p-tolylamin festgestellt wurde. Bei allen drei findet die Wanderung statt, die bei Verb. mit besetzter p-Stellung in o-Stellung geht. Bei freier o- und p-Stellung ist das Ziel der Wanderung noch unbestimmt. Bei der Umlagerung des Methyl-4-benzolsulfonsäure-1-(methyl-o-tolylamids) (I), also besetzter o-, aber freier p-Stellung verweisen WITT und UERMÉNYI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 303; C. 1913. I. 912) den Sulfonsäurerest in die p-Stellung. Wahrscheinlicher ist jedoch B. des o-Sulfons (II), weil sich das Toluol-p-sulfonsäure-(diphenylamid) (III.) in p-Tolyl-(anilino 2-phenyl)-sulfon (IV.)

umlagert. IV. liefert über das Nitrosamin die p-Nitrosoverb. (V.), die sich mit NaOH in Chinonmonoxim und das Sulfon (VI.) spalten läßt. Letzteres enthält die Aminogruppe in o-Stellung, weil das von BAMBERGER und RISING dargestellte Isomere (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 251; C. 1901. I. 624) die p-Verb. ist. Letzteres wurde durch Synthese aus N-Acetyl-p-sulfanilsäurechlorid, Toluol und AlCl<sub>3</sub> mit nachfolgender Verseifung des Prod. bewiesen. (VI.) ließ sich dann auch durch Alkylierung von p-Anilinosulfonyltoluol, Umlagerung des entstandenen Prod. zu (VII.) und Abspaltung des Alkyls gewinnen. Die von WITT (l. c.) als Sulfon (VII.) beschriebene Verb., F. 141°, ist in Wahrheit seine Acetylverb. Da ferner das N-Äthyl-deriv. tiefer schmilzt als VI., wird die Richtigkeit des von WITT für das Methyl-deriv. angegebenen F. 134° als zu hoch angezweifelt. Das Säureamid (VIII.) gibt



bei der Umlagerung die beiden Sulfone (IX.) und (X.), indem Wanderung in o-Stellung zur Iminogruppe einmal des p-Toluolsulfonyls in den Phenyl-, das andere Mal in den p-Tolylkern erfolgt. — Das Nitrosamin aus IX. ließ sich nicht zum Nitrosoderiv. umlagern, was auf sterische Hinderung zurückgeführt wird. Das Nitrosamin aus Sulfon (X.) läßt sich über die p-Nitrosoverb. in das Diamin (XI.) überführen, wobei als Nebenprod. durch Kondensation von 1-Nitrosoverb. u. Diamin der Azokörper (XII.) resultierte. Bei der Umlagerung von (VIII.) wird je nach Temp. mehr oder weniger das Sulfon (X.) unter B. der Sulfosäure (XIII.) sulfoniert. — Toluol-p-sulfosäure-(di-p-tolylamid) lagert sich quantitativ in das Sulfon um. Sein Nitrosamin ließ sich in keine Nitrosoverb. umwandeln. — *Methyl-4-benzolsulfosäure-1-(diphenylamid), (N-p-Toluolsulfonyldiphenylamin)* (III), F. 142° (vgl. REVERDIN u. CRÉPIEUX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1441; C. 1902. II. 580) wurde von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,74) bei 140° verseift. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt je nach der Temp. mehr oder minder starke Sulfonierung zum *p-Toluolsulfonyl-2-diphenylamin* (IV.), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS. Bei 100° ca. 20% Rohsulfon, bei 80° 55%, bei 60° 65%, bei Zimmertemp. 75%. Derbe prismatische Säulen, F. 96—97°. In PAe. und A. h. reichlich, k. swl., ll. in sonst gebräuchlichen Mitteln, unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst farblos, etwas Salpeter färbt tief braunrot. Beim Überschichten der Säure mit HNO<sub>3</sub>-haltigem W. ziegelroter Ring. Lsgg. in organ. Fl. fluorescieren blau. — *p-Toluolsulfonyl-2-diphenylnitrosamin*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus Sulfon in wss. Aceton mit NaNO<sub>2</sub>, Aus A. + Chlf. derbe prismatische Säulen, F. 126—127°, fast unl. in W. u. PAe., wl. in Ä., CS<sub>2</sub>, u. A., ll. in Essigester, Bzl., sil. in Aceton, Chlf. u. Essigsäure. Lsgg. in organ. Medien fluorescieren schwach blau. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfangs rosarot, dann tief violett, in Phenol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über rosa schnell Grünfärbung, dann blau, allmählich tiefKMnO<sub>4</sub>-artig. — *p-Tolyl-(nitroso-4'-anilino)-2-phenylsulfon* (V.), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Nitrosamin in Ä. mit HCl in A. B. des p-Nitrososalzes, ockerfarbenes Pulver, färbt sich über 150° allmählich dunkler, schm. bei 197° unter völliger Zers. Mit W. und Ä. freie Base, grüne prismatische Säulen mit blauem Oberflächenglanz. Größere Krystalle stahlblau, im durchfallenden Licht grün. Aus Chlf. + A., F. 150—151°. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ätzalkalien rotbraun l. Chlorhydrat, braunrote Säulen. — *p-Tolyl-(amino-4'-anilino)-2-phenylsulfon*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S,

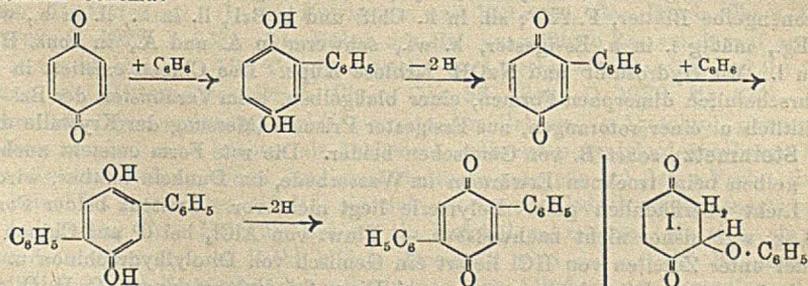
aus (V.) durch Red. mit NaOH und Na-Hydrosulfit. Aus sd. A. derbe prismatische Säulen, F. 134—135°, färben sich leicht bräunlich bis rötlich, swl. in PAe., wl. in A., mäßig in Ä. und CS<sub>2</sub>, sonst ll., unl. in W. und Alkalien, ll. in verd. HCl und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mit FeCl<sub>3</sub> in wss. Lsg. braune, in alkoh. rote, allmählich braune Färbung. Kuppelt n. — [(*p*-Toluolsulfonyl-2'-*anilino*-4')-benzolazo]-1-*oxy*-2-naphthalin, [(CH<sub>3</sub>[4]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>[1]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH[2']C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : N-4'')-[1''']C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>OH[2''']], C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, aus der Diazolsg. mit sodaalkal. β-Naphthollsg. Aus A. rote Nadelchen, F. 172°. — *p*-Toluolsulfonyl-2-*anilin* (VI.), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS, aus (V.) beim Kochen mit 10%/ig. NaOH oder im Rohr bei 140°. Aus A. glänzende, prismatische Säulen, leicht sich rötlich färbend, F. 120—121°; unl. in W. und PAe., wl. in verd. Säuren, Ä., A., CS<sub>2</sub>, sonst ll. Lsgg. in organ. Fl. fluorescieren schwach blau. — (*p*-Toluolsulfonyl-2'-benzolazo)-1-*oxy*-2-naphthalin, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, beim Kuppeln der Diazolsg. mit β-Naphthol in sodaalkal. Lsg. Braunrote, glänzende prismatische Nadeln, F. 208°, in alkoh. NaOH und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettrot l. — *p*-Toluolsulfonyl-4-*anilin*, beim Verseifen des Kondensationsprod. aus *N*-Acetyl-*p*-sulfanilsäurechlorid (SCHROETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1563; C. 1906. II. 35) u. Toluol nach FRIEDEL-CRAFTS mit alkoh. HCl, F. 181°, aus A. vierkantige Säulchen, identisch mit dem Sulfon von BAMBERGER und RISING (l. c.), die die Stellung der Aminogruppe ungeklärt ließen. Azofarbstoff mit β-Naphthol braunrot. — *p*-Tolyl-[(äthylamino)-2-phenyl]-sulfon (VII.), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS, in 50—80% Ausbeute mit w. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus Methyl-4-benzolsulfonsäure-1-äthylphenylamid (OTTO, Journ. f. prakt. Ch. 47. 372; C. 93. I. 830); letzteres auch aus Toluol-*p*-sulfonsäurenitrid mit NaOH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60—80°. F. von (VII.) aus A. 90—91°, swl. in PAe., wl. in k. Ä. und A., ll. in sonst gebräuchlichen Mitteln. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos l., Lsg. in organ. Fl. fluorescieren blau. Beim Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 180° unverändert. — *N*-Acetyl-*deriv.*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus A. flache, sechskantige Nadeln, bezw. Tafeln, F. 141°, fast unl. in PAe., wl. in Ä., CS<sub>2</sub>, mäßig in A., sonst ll. Mit HCl-Gas bei 270—275° tritt bei (VII.) geringe Verseifung auf zum Sulfon (VI.), isoliert durch Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin, dann Red. des alkalil. Farbstoffs mit Na-Hydrosulfit. — Toluol-*p*-sulfonsäure-(phenyl-*p*-tolylamid) (VIII.), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS, aus Phenyl-*p*-tolylamin, Toluol-*p*-sulfosäurechlorid und Pyridin auf dem Wasserbade. Glänzende, vierkantige Nadeln, F. 122—123°, wl. in PAe. und A., sl. in andern organ. Mitteln. In Lsg. nur ganz geringe blaue Fluorescenz. Unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfangs gelblich, dann grün, zuletzt grünblau l. Mit einer Spur HNO<sub>3</sub> geht die Farbe über grün in olivbraun, dann wieder grün über, mehr HNO<sub>3</sub> färbt rotbraun. — *p*-Tolyl-*p*-toluolsulfonyl-2-phenyl-amin (IX.), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS, aus (VIII.) bei 2½-stdg. Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) auf 80°. Aus A. wenig gelbliche derbe Prismen oder vierkantige Säulen, F. 147°, swl. in PAe., wl. in A., sonst ll., unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg. vorübergehend grün. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> farblos l., mit einer Spur HNO<sub>3</sub> grüne, dann olivbraune Färbung, später wieder grün, mit mehr HNO<sub>3</sub> braunrot werdend. — *N*-Acetyl-*deriv.*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus A. prismatische Säulen, F. 164—165°. — Nitrosamin, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus Chlf. + A. gelbliche Nadeln oder prismatische Säulen, F. 168° (Zers.), swl. in PAe., Ä., A., CS<sub>2</sub>, mäßig in Bzl. und Essigester, ll. in Aceton, Chlf., Essigsäure. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird grünlich gefärbt, die Farbe verblaßt, nach 24 Stdn. wieder Grünfärbung von der Oberfläche her. Phenol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird über braun, braunrot, grün, grünblau. Beim Erwärmen starke Aufhellung der Farbe, über hellblau u. schwach violett braunrot. Mit Zinkstaub und Eg. Rückbildung des Sulfons, auch mit HCl + A. in Ä. — *p*-Tolyl-(*anilino*-1-methyl-4-phenyl-2)-sulfon (X.), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NS, B. neben dem Isomeren (IX.) bei der Umlagerung von (VIII.) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reichlicher bei 60° statt 80°. Direkt nicht isolierbar, aber aus dem Nitrosamin (vgl. u.) beim Kochen mit Phenylhydrazin unter Luftabschluß. Prismatische Säuren, F. 124°, l. allgemein leichter als das

Isomere. — *p*-Tolyl-(phenylnitrosoamino-1-methyl-4-phenyl-2)-sulfon, aus dem Sulfon-  
gemisch mit  $\text{HNO}_3$  und Auslesen der Krystalle, aus Chlf. + A., bräunliche sechs-  
seitige Tafeln, bezw. Rhomben, F.  $132^\circ$  (Zers.). Swl. in PAe. und A., wl. in Ä.,  
mäßig in  $\text{CS}_2$ , sonst ll. In allen Solventien leichter l. als das Isomere. In konz.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  violett l., in Phenol- $\text{H}_2\text{SO}_4$  über braunrot, schnell grün und blau, nach  
längerem Stehen violett, beim Erwärmen sofort. Gibt bei Red. mit Zinkstaub in  
Aceton + Essigsäure + A. unter Kühlung *N*-Phenyl-*N*-(*p*-toluolsulfonyl-2-methyl-  
4-phenyl-1)-hydrazin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Derbe Prismen, F.  $169-170^\circ$ , in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
farblos l., auch auf Zusatz von  $\text{FeCl}_3$ . — *N*-Benzalverb.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , gelbliche  
derbe Prismen, aus Essigsäure, F.  $195^\circ$ . Gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch  
 $\text{FeCl}_3$  tiefgrün. — *p*-Tolyl-[[nitroso-4'-anilino]-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ ,  
aus dem Nitrosamin in Ä. mit  $\text{HCl}$  + A. Chlorhydrat braunrote, grünblau irisierende  
Prismen oder dreiseitige Pyramiden, färben sich gegen  $160^\circ$  dunkler, schm. bei  $178$   
bis  $179^\circ$  (Zers.). Freie Base, grüne, rhomboedrische Täfelchen oder prismatische  
Säulen, F.  $174-175^\circ$  (Zers.). Aus A. grünlich-gelbe prismatische Nadeln. Mit alkoh.  
 $\text{FeCl}_3$  wenig rotbraune Färbung. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst leuchtend rot, die Farbe wird  
mit  $\text{HNO}_3$  bräunlichgelb. In wss. Alkalien wl., h. braunrot, in alkoh. Lauge tief-  
rot. — *p*-Tolyl-[[amino-4'-anilino]-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon (XI),  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , aus  
der *p*-Nitrosoverb. in ammoniakal.  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Vierkantige Nadeln oder pris-  
matische Säulen, meist bräunlich, F.  $148-149^\circ$ , wl. in A., mäßig in Ä. und  $\text{CS}_2$ ,  
sonst ll. In h. verd.  $\text{HCl}$  ll., daraus flache Nadeln oder Tafeln des Chlorhydrats.  
 $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. tiefrot, die wss. mehr violettrot. — Bis-*p*-toluolsulfonyl-  
2'-methyl-4'-anilino]-4,4'-azobenzol (XII),  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , aus der *p*-Nitrosoverb. mit  
Zinkstaub oder beim Kochen molarer Mengen *p*-Nitroso- und *p*-Aminoverb. in wenig  
Eg. Braungelbe bis goldgelbe Prismen, F.  $267-268^\circ$ , swl. in A. und Eg., sonst  
leichter l., besonders in Chlf. In Bzl. mit 1 Tropfen alkoh.  $\text{HCl}$  tiefblaue Färbung,  
geht auf Zusatz von A. über grün in gelb über. — *p*-Tolyl[amino-1-methyl-  
4-phenyl-2]-sulfon, vgl. HALBERKANN (l. c.), WITT und UERMÉNYI (l. c.), entsteht  
durch Spaltung aus der *p*-Nitrosoverb. beim Erhitzen mit 10%ig.  $\text{NaOH}$  5 Stdn.  
auf  $140^\circ$  im Autoklaven neben *p*-Nitrosophenol. Derbe, zum Teil sägezahnartige  
Prismen, F.  $168-169^\circ$ . — [Methyl-4'-*p*-toluolsulfonyl-2'-anilino]-4-benzolsulfonsäure-1  
(XIII),  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NS}_2$ , Nebenprod. bei der Umlagerung des Sulfons (VIII).  
Nach dem Verd. Nd. glitzernder Nadelchen, unl. in Ä. u.  $\text{NaOH}$ . — Ba-Salz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NS}_2)_2\text{Ba}$ ,  
glänzende Nadeln, zerfallen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F.  $269-270^\circ$  unter Zers. und intensiver  
Blaufärbung. Der gebildete Farbstoff ist in A. l., wird durch Alkali rot, durch  
Säuren wieder blau. Das Salz enthält 2 Mol. W., entwässert nimmt es schnell  
1 Mol. W. auf. Freie Säure daraus in A. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F.  $146^\circ$  (Zers.), mäßig l. in  
W. und A., wl. in Aceton, und Eg., sonst ganz oder fast unl. Färbt sich am Licht  
bei  $100^\circ$  bläulichgrün. Enthält an der Luft 2 Mol. W., das nach dem Entwässern  
an der Luft wieder angezogen wird. — Methyl-4-benzolsulfonsäure-1-(di-*p*-tolyl)-amid,  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$ , aus Di-*p*-tolylamin, Toluol *p*-sulfosäurechlorid und Pyridin im Wasser-  
bade. Rhombische Tafeln, F.  $144^\circ$ , ll. in den meisten organ. Mitteln, in A. wl., in  
W. unl. Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst rötlich, dann grün, später mißfarbig. — *p*'-To-  
luolsulfonyl-2-(di-*p*-tolylamin),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$ , bei 4-stdg. Erhitzen des Amids mit konz.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $60^\circ$ , geringe Sulfonierung. Aus A. vierkantige Nadeln, F.  $110-111^\circ$ ,  
unl. in verd. Säuren, k. wl., h. reichlich in A., mäßig in PAe., sonst ll., in konz.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  farblos. Lsgg. in organ. Fl. fluorescieren violettblau. — *p*'-Toluol-  
sulfonyl-2-(di-*p*-tolylnitrosoamin),  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , aus Sulfon in wss. Aceton mit  $\text{NaNO}_2$ .  
Aus A. + Chlf. sechskantige, gelbliche Täfelchen, anscheinend Chlf.-haltig, sofort  
an der Luft entglasend, F.  $148-149^\circ$ , swl. in A., mäßig in Ä., wl. in PAe., sonst  
ll. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grünlichgelber Farbe l., vertieft sich beim Stehen von der  
Oberfläche her. Phenol- $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst tiefgrün, dann tiefblau, später violett, schnell

beim Erwärmen. Mit Zinkstaub und Eg., sowie mit  $\text{Ä.} + \text{A.} + \text{HCl}$  Rückbildung von Sulfon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3074—95. 14/10. [1/9.] 1922. Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) BENARY.

**A. Sieglitz**, *Über die Spaltung des [1,1-Diphenyläthyl-2]-urethans*. (Vers. mit **Hans Spitzer**.) Im Gegensatz zu der Dest. von [Fluorenyl-9-methyl]-urethan (SIEGLITZ und JASSOY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2032; C. 1922. III. 776) mit CaO ergab dasselbe Verf. beim [1,1-Diphenyläthyl-2]-urethan nicht das 1,1-Diphenyläthen, sondern das [1,1-Diphenyläthyl-2]-amin. — 3,3-Diphenylpropionsäurehydrazid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ . Aus  $\beta, \beta$ -Diphenylpropionsäureäthylester und Hydrazinhydrat. Aus wenig Bzl. mit Lg. gefällt Blättchen, F. 127—128°. Anisalverb.,  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus Eg. Nadeln, F. 196°. — [1,1-Diphenyläthyl-2]-urethan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NHCO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Aus dem Hydrazid über das Azid. Aus Lg. Nadeln, F. 69°. — Harnstoff des [1,1-Diphenyläthyl-2]-amins,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ . Beim Verkohlen des Azids mit wasserhaltigem anstatt absol. A. Aus A. weiße Nadeln, wl., F. 198°. — [1,1-Diphenyläthyl-2]-amin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . Aus dem Urethan mit CaO, ölig. Hydrochlorid, aus A. Nadeln, F. 253° (FREUND [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2845] gibt 255°). Pikrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_4$ , gelb, F. 212—213°. — Als Nebenprod. der Dest. mit CaO entsteht dem Geruch nach *Diphenylmethan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2040—42. 8/7. [15/3.] 1922. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. der Wissenschaften.) BEHRLE.

**Rudolf Pummerer** und **Ernst Prell**, *Über die Anlagerung von Benzol an Chinon*. Wie Bzl. ist auch Phenol der Phenylierung mittels Azobenzolchlorhydrat und  $\text{AlCl}_3$  zugänglich (vgl. PUMMERER und BINAPFL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2768; C. 1922. I. 263.) Hier entsteht Diphenylchinon, vermutlich nach nebenstehendem Schema:



Praktisch werden mehr als die theoretisch erforderlichen 3 Mol. Chinon auf 2 Mol. Bzl. verbraucht, weil dieses als H-Acceptor bei der Rk. zwischen Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  wirkt. Bei den Homologen sind die Diarylhydrochinone oft Endprodd. Eine FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. ist nicht anzunehmen (vgl. auch EIJKMAN, Chem. Weekblad 5. 655; C. 1908. II. 1100). Einleiten von HCl bewirkt keine Veränderung oder Beschleunigung der Rk. Chinontetrachlorid verhält sich träge. Deshalb wird als Vorstufe der Rk. die B. einer gemischten Anlagerungsverb. aus  $\text{AlCl}_3$ , Bzl. und Chinon angenommen. Bei Substitutionsprodd. des Bzls. erfolgt die Rk. noch leichter als beim Bzl. Mit Hydrosulfit und NaOH geben die Diarylchinone regelrechte Küpen, bei Luftzutritt scheiden sich die Chinone unverändert aus. Die freien Hydrochinone sind bei Abwesenheit von Alkali wenig, aber doch merklich luftempfindlich. Phenol liefert nach dem gleichen Verf. mit Chinon p,p'-Dioxy-2,5-diphenylchinon. Für die B. eines möglichen Zwischenprod. (I.) (vgl. BLUMENFELD und FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2563; C. 98. I. 45) wurde kein Anhaltspunkt gefunden. Rk. zwischen Phenolen und Chinonen kann demnach unter B. einer Nebenvalenzverb., Verkettung durch den Phenol-O u. Kernsynthese

erfolgen. Die Rk. ist auch anwendbar auf höhermolekulare Chinone, die im chinoiden Kern noch eine reaktionsfähige Äthylengruppe tragen, z. B. Naphthochinone, sowie anderweit substituierte Bzl.-Derivv., z. B. Amine.

**2,5-Diphenylchinon** (vgl. MÜLLER u. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2130), bei Eintragen von  $\text{AlCl}_3$  in Benzochinon in Bzl. bei ca.  $0^\circ$  unter Rühren. Schwarzgrüner Nd., im wesentlichen Diphenylchinhydrone + Al-Salz, mit Bzl. und W. gewaschen, dann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $150^\circ$  erwärmt. M. in W. gegossen. Dunkelgrüner Nd., mit h. Ä. extrahiert. Rückstand blauschwarzes Prod., vorwiegend Diphenylhydrochinon. Oxydation zum Chinon mit  $\text{CrO}_3$  in Eg.,  $\text{FeCl}_3$  in Eg. oder  $\text{PbO}_2$  in indifferenten Medien. Mit Zn und Eg. gibt das Chinon Diphenylhydrochinon. Aus seiner alkal. Lsg. beim Schütteln mit Luft Nd. von Diphenylchinon in hellgelben Flocken. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird violett. Das Bzl. beim Aufarbeiten der Reaktionsprod. enthält Diphenylchinhydrone, die wss. Lsg. Hydrochinon. — **2,5-Di-p-tolylchinon**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus Toluol, Chinon und  $\text{AlCl}_3$  bei  $0^\circ$ . Nd. mit Toluol und W. gewaschen, in h. A. gel., Filtrat mit Tierkohle und  $\text{SO}_2$  aufgekocht, h. mit W. versetzt, fraktioniert. Aus Bzl. grünstichigweiße, sechseckige Tafeln, mit starkem Oberflächenglanz, F.  $189^\circ$ ; spielend l. in k. Essigester, sl. in Ä., h. A. und Eg., ll. in k. A. und Eg., ll. in h. Bzl., k. wl., swl. in h. Lg. In der Toluollsg. etwas Ditolyhydrochinon und in Spuren eine gelbe Verb., aus A. F.  $106^\circ$ , möglicherweise Monotolylchinon, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blau l. — **2,5-Di-p-tolylhydrochinondiacetat**,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , mit sd. Essigsäureanhydrid u. einer Spur Na-Acetat. Nadeln, aus A., dann  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $204^\circ$ ; ll. in h., wl. in k. A., schwerer in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sl. in h., wl. in k. Bzl., zwl. in Ä., ll. in h., wl. in k. Lg. — **2,5-Di-p-tolylchinon**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus Hydrochinon in  $2\frac{1}{2}\%$ ig. NaOH beim Zuleiten von  $\text{CO}_2$ -freier Luft. Nd. citronengelber Flocken, Zwischenstufe grünes Chinhydrone,  $\text{H}_2\text{O}_2$  beschleunigt die Oxydation. Aus Bzl. citronengelbe Blätter, F.  $220^\circ$ ; sl. in k. Chlf. und h. Bzl., ll. in k., ll. in h., wl. in k. Eg., mäßig l. in h. Essigester, k. wl., schwerer in A. und Ä., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blau l. Mit Hydrosulfit und NaOH farblose Küpe. Das Chinon existiert in zwei wahrscheinlich dimorphen Formen, einer blaßgelben, beim Verdunsten der Bzl.-Lsg. erhältlich u. einer rotorangen, aus Essigester Prismen (Messung der Kristalle durch Dr. Steinmetz), sonst B. von Gemischen beider. Die rote Form entsteht auch aus der gelben beim trocknen Erwärmen im Wasserbade, im Dunkeln haltbar, wird sie am Licht oberflächlich gelb. Polymerie liegt nicht vor. Existenz beider Formen in Lsg. war bisher nicht nachweisbar. — Einw. von  $\text{AlCl}_3$  bei  $0^\circ$  auf Chinon und Toluol unter Zuleiten von HCl liefert ein Gemisch von Ditolyhydrochinon u. dem Chinhydrone des Ditolylehins. — **p,p'-Dioxy-2,5-diphenylchinon**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus Chinon, Phenol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{AlCl}_3$  bei  $0^\circ$ . Schwarze M. mit Eis +  $20\%$ ig. HCl zers. Nd. in sd. Eg. mit festem  $\text{FeCl}_3$  versetzt. Ausfallendes Chinon, braunrote Nadelchen, sintern ab  $287^\circ$  unter Schwarzfärbung, richtiges Schm. erst über  $327^\circ$ , aus Aceton, darin h. ll., k. zll. In den meisten Solvenzien k. swl. oder unl. In k. Nitrobenzol unl., ll. in h., unl. in k. Chlf. oder Xylol, auch kaum in sd. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst grün, verd. NaOH violett, beim Stehen Umschlag in Braun. Aus der braunen Lsg. mit HCl gelbbraune Flocken. — **p,p'-Dioxy-2,5-diphenylchinondiacetat**,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , mit sd. Essigsäureanhydrid. Aus Toluol gelbe Prismen, sintern ab  $243^\circ$ , bei  $260^\circ$  Zers., k. wl. in den meisten Mitteln, h. mäßig. — **p,p'-Dioxy-2,5-diphenylhydrochinon**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus Chinon in A. mit  $\text{SnCl}_4$  u. HCl-Gas, zuletzt Aufkochen. Aus verd. HCl perlmutterglänzende Blättchen, F.  $303^\circ$ , wl. in k. W., h. zll., ll. in Ä., A., Essigester, swl. auch in h. KW-stoffen; zl. in Chlorbenzol, swl. in k. Fest und in Lsg. autoxydabel. — **Tetraacetat**,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , Krystallpulver, F.  $250^\circ$ , aus Eg., darin h. ll., k. swl., ll. in Chlf., sonst wl. — **p,p'-Dimethoxy-2,5-diphenylchinon (Di-p-anisylchinon)**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , aus Anisol und Chinon, wie beim Phenol. Aus Bzl., darin h. zl., k. wl., dann Essigester, darin h. ll., k. mäßig l. Orangerote

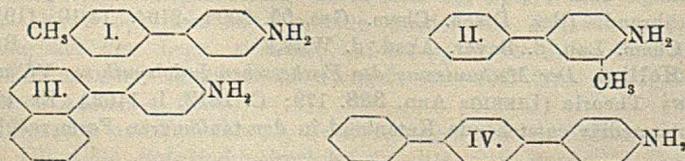
Nadeln, F. 231°, ll. in h., wl. in k. Eg., wl. in Ä. und h. A., nicht in k. A. N-Dimethylanilin löst braungelb, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün, Hydrosulfit und NaOH ver-  
küpen in der Wärme beim Schütteln mit Luft wieder citronengelbe Flocken des  
Chinone. In der wss. HCl bei der Darst. Hydrochinon. — 2,5-Di-p-anisylhydrochinon,  
C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus Chinon in alkoh. HCl mit SnCl<sub>4</sub>. Aus Bzl. + Tierkohle grauweiße  
Blättchen, F. 203°, h. ll. in Bzl. und Eg., k. wl., ll. in A. und Essigester. (Ber  
Dtsch. Chem. Ges. 55: 3105—16. 14/10. [19/8.] 1922: München, Chem. Lab. d. Akad.  
d. Wiss.)

BENARY.

**John Missenden, Polybromnaphthaline mit vier bis sechs Atomen Brom und  
andere Halogenverbindungen derselben Gruppe. α-Tetrabromnaphthalin (1,4,3',2').**  
Aus β-Dibromnaphthalintetrabromid mit Na-Äthylat. Lange prismatische Krystalle,  
F. 191,3°. Wl. in Ä., l. in A., unl. in W. — β-Tetrabromnaphthalin. F. 127°.  
Ll. in Ä., l. in A., unl. in W. — Pentabromnaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>. B. durch Er-  
hitzen von α-Tetrabromnaphthalin mit Br auf 165,3°. Körnig, farblos, unl. in A.  
— Hexabromnaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>. B. durch Erhitzen von Teilen Naphthalin, mit  
3 Teilen Br und 1 Teil J auf 310°. Wird bei 232,8—233,3° wasserfrei, bildet dann  
flache Prismen. Wl. in Bzl., unl. in Ä., A. u. W. — Bromchlornaphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrCl.  
α-Verb. (Cl : Br = 4' : 1). Aus α-Bromnaphthalinsulfochlorid mit PCl<sub>5</sub>. F. 116,7°.  
— β-Verb. Entsteht zusammen mit der γ-Verb. aus Bromnaphthalin mit Cl oder  
aus Chlornaphthalin mit Br. Flache Prismen. Unl. in A. — γ-Verb. F. 64,3°;  
Kp. 308°. L. in A. Liefert bei der Oxydation Bromchlorphthalid. (Chem. News 125.  
158. 15/9. 1922.)

SONN.

**Rudolf Pummerer, Joseph Binapfl, Karl Bittner und Karl Schuegraf,  
Über die Reaktion zwischen Azobenzolchlorhydrat und aromatischen Kohlenwasser-  
stoffen. II. Mitteilung.** (I. vgl. PUMMERER und BINAPFL, Ber. Dtsch. Chem. Ges.  
54. 2768; C. 1922. I. 263.) Die früher mit Bzl. ausgeführte Rk. wurde auf andere  
KW-stoffe übertragen. Mit Toluol entsteht so 4-Methyl-4'-aminodiphenyl (I.) (vgl.  
KLEGL und HUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1646; C. 1920. III. 833). Das  
isomere 3-Methyl-4-aminodiphenyl (II.) wurde aus Bzl. und o-Azotoluol gewonnen.  
Letzteres reagiert noch leichter als Azobenzol, während p-Azotoluol überhaupt kein  
Aminodiphenyl liefert. Unter ähnlichen Bedingungen, wie bei der o-Verb., findet  
hier keine Rk. statt, über 40° läßt sie sich erzwingen, jedoch erfolgt anscheinend  
nur Anlagerung eines Moleküls Bzl. an ein Molekül p-Azotoluol, da sich ein pri-  
märes Amin einer anderen Reihe bildet. Demnach wird die Art der Rk. und Ge-  
schwindigkeit bei Besetzung der p-Stellungen mit Alkylgruppen grundlegend ge-  
ändert. — Bei der Rk. mit Naphthalin entstehen bedeutende Mengen naphthylierter  
Azobenzole und ferner p-Naphthylanilin (III.). — Mit Diphenyl gewinnt man das  
aminierte 1,4-Diphenylbenzol (IV.). Im Hinblick auf die früher (Mitt. I) diskutierte  
Chinocarbeniumformel für Azobenzolchlorhydrat finden Vf. eine Analogie zwischen  
Triphenylcarboniumchlorid und Azobenzolchlorhydrat in der tiefbraunen Lösungs-  
farbe in Phenol und m-Kresol, die beim Einleiten von HCl in die Lsgg. von Azo-  
benzol in den genannten Medien auftritt, während in anderen Solvenzien nur  
schwache Farbvertiefung erfolgt, dagegen zeigen N-Benzalanilin und Benzophenon-  
anil die Farbkr. nicht, wie ihnen auch die Befähigung zur Phenylierungsrk. nach  
FRIEDEL-CRAFTS fehlt.

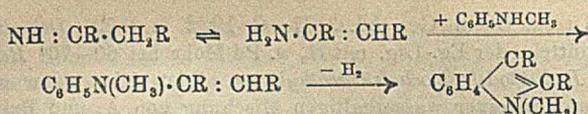


*4-Methyl-4'-aminodiphenyl* (I), Azobenzolchlorhydrat, Toluol werden nach Sättigen mit HCl-Gas mit  $\text{AlCl}_3$  unter Kühlung versetzt, Temp. nicht über  $10-15^\circ$ , sonst stark hydrierende Wrkg. unter B. von mehr Hydrazobenzol, bezw. Benzidin. Aufarbeitung der Rohchlorhydrate durch fraktionierte Sublimation, bei  $210-215^\circ$  (18 mm) 43% an Chlorhydrat von I. Ferner 35% Benzidin und 4,6% Anilin. — *3-Methyl-4-aminodiphenyl*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}$  (II), aus o-Azotoluol, thiophenfreiem Bzl.,  $\text{AlCl}_3$  u. HCl-Gas bei  $20-30^\circ$ . Sublimiertes Chlorhydrat aus HCl umkristallisiert mit  $\text{NH}_3$  zers., unter  $\text{CO}_2$  wegen Luftempfindlichkeit der Base verarbeitet. Klare, gelbliche, viscose M.,  $\text{Kp}_{15}$   $190-191^\circ$ , mit den üblichen Solvenzien, außer PAe., mischbar. — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}, \text{HCl}$ , aus äth. Lsg. mit HCl. Gibt in wss. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  intensive Grünfärbung. — *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}$ , beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid. Aus A. F.  $165,5^\circ$ , wl. in PAe., ll. in k. Bzl., h. sl., sonst schon k. sl., spielend in Eg. — *Benzylidenderiv.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ , gelbe Blättchen, F.  $108,5^\circ$  aus A. Lsgg. in organischen Mitteln citronengelb. Ll. in k. Lg., sl. in A. u. Eg., spielend in Bzl., wl. in k., sl. in h. Ä. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gelbbraunfärbung der Krystalle. — *p-Naphthylanilin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$  (III), aus Azobenzol, Naphthalin, HCl-Gas und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  beim Schütteln. Alle Reagenzien müssen besonders rein und trocken sein. Temp. nicht über  $20-25^\circ$ . Nd. mit etwas  $\text{SnCl}_2$  + Eis + HCl zers., so daß eine 2%ig. HCl entsteht, die Benzidinchlorhydrat löst. Dunkelbrauner Nd. mit Ä. extrahiert, dann mit 5%ig. HCl. Aus der Lsg. kristallisiert Naphthylanilinchlorhydrat in Blättern. Ausbeute ca.  $\frac{1}{2}$  des angewandten Azobenzols. Durch Extrahieren des Rückstandes mit Lg. + A. kann man die beiden gebildeten naphthalinsubstituierten Azobenzole, die mono- und disubstituierten, isolieren. Ungel. bleibt dabei eine in Bzl., Lg. und PAe. zll. gelbbraune Azoverb. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  moosgrün l. Als zwl. hinterbleibt noch eine andere Azoverb. von gleicher Farbe wie  $\text{PbO}_2$ , vermutlich das s. dinaphthylerte Azobenzol; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwarz l., bei starker Verdünnung rötlichgrau. Aus dem Chlorhydrat mit  $\text{NH}_3$  freies p-Naphthylanilin, zum Teil ölig,  $\text{Kp}_{14}$   $234-236^\circ$ , rein über das Benzylidenderiv., so farblose Blättchen, F.  $94-95^\circ$ , spielend l. in A., mit W. u. PAe. daraus fällbar. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zuerst farblos l., dann rötlich, schließlich braunschwarz. — *Benzylidenderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ , gelbliche Krystalle aus A. F.  $164,5^\circ$ . — *p-Amino-1,4-diphenylbenzol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$  (IV), aus Azobenzol, Diphenyl u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  und Einleiten von HCl bei  $20-25^\circ$  unter Rühren. Mit Eis-HCl zers., so daß 3%ig. HCl entsteht, die Benzidin u. eine oxydable, sich leicht grün färbende Base löst. Nd. mit Bzl. ausgekocht, dann mit  $\text{NH}_3$  zers. Base IV. mit Bzl. extrahiert. Dabei wenig einer anderen Base ungel. Base IV., aus A. perlmutterglänzende, silberweiße Blättchen, F.  $198^\circ$  (unter  $\text{CO}_2$ ), darin h. mäßig, k. wl. Aus Bzl. sechseckige Täfelchen. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Wl. in k. Ä., in Bzl. mit kräftiger violetter Fluorescenz. Reinigung auch durch Vakuumsublimation bei ca.  $260-280^\circ$  (14 mm) möglich. Liefert gelbe, feste, ziemlich haltbare Diazoniumsalze, in W. swl., die mit R-Salz unter B. eines blauroten Farbstoffs kuppeln. Sein gelbes Diazoniumsulfat liefert mit Natriumstannit in verd. NaOH einen Nd., bei  $210-250^\circ$  (14 mm) sublimierbar, von *1,4-Diphenylbenzol*.

Eine einfache Prüfung auf aromatische KW-stoffe besteht darin, daß die zu prüfende Fl. mit Aoxybenzol und etwas  $\text{AlCl}_3$  versetzt wird. Bei Ggw. eines solchen erfolgt bald ( $\frac{1}{2}$ –3 Stdn.) intensive Rotfärbung, von Phenylazodiphenyl- $\text{AlCl}_3$  herrührend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3095–3104. 14/10. [19/8.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.)

BENARY.

Cecil Hollins, *Der Mechanismus der Fischerschen Indolsynthese*. Vf. modifiziert REDDELIENS Theorie (LIEBIGS Ann. 388. 179; C. 1912. I. 1462.) Er nimmt an, daß das intermediär entstehende Ketonimid in der tautomeren Form reagiert:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1598—1600. Juli 1922. [12/12. 1921.] Manchester.) SONN.

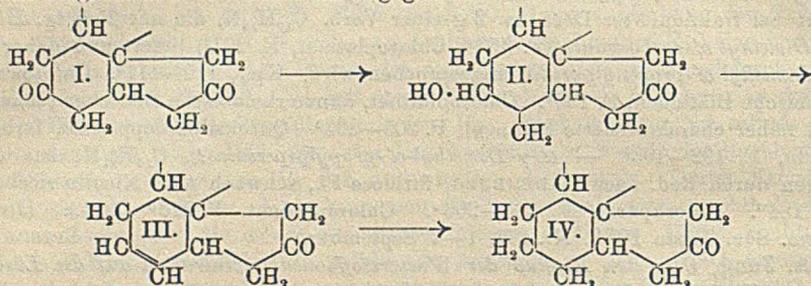
E. de Barry Barnett, *Notiz über Picolinoylaminoanthrachinone*.  $\alpha$ -Picolinoylaminoanthrachinon,  $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . —  $\alpha$ -Picolininsäurechlorid — aus dem Chlorhydrat mit  $\text{SOCl}_2$  dargestellt — wurde 1 Stde. mit  $\alpha$ -Aminoanthrachinon in Tetrachloräthan erhitzt. Aus sd. Pyridin umkrystallisiert, ein tiefgelbes krystallinisches Pulver, F. 282—284° (Zers.). Gibt bei der Red. eine rote Küpe. Lagert Alkylhalogenid nicht an. —  $\beta$ -Picolinoylaminoanthrachinon. Fast farblos. F. 257—258°. (Chem. News 125. 143—44. 8/9. 1922. London, Sir JOHN CASS Technical Institute.) SONN.

H. Kondo und T. Takahashi, *Über die Kondensation von Collidin mit Acetaldehyd*. Collidin (10 g), mit Paraldehyd (3,63 g) 14 Stdn. im Rohr auf 210° erhitzt, liefert bei fraktionierter Dest. ca. 2 g einer Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ , die mit 25% ig.  $\text{HNO}_3$   $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- $\alpha'$ -carbonsäure (F. 153°, Chloroplatinat, F. 221°) liefert und daher als  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- $\alpha'$ -propenylpyridin angesprochen wird. Kp.<sub>12</sub> 110—111°. Chloraurat, rhombische Blättchen, F. 135°. Chloroplatinat, dünne rhombische Blättchen (daneben nicht näher charakterisierte Prismen), F. 205—206°. Quecksilberdoppelsalz, farblose Nadeln, F. 192—193°. —  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- $\alpha'$ -propylpiperidin(?),  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ , aus dem vorigen durch Red. nach LADENBURG, farblose Fl., schwach nach Nicotin riechend, Kp. 184°. Chlorhydrat, F. 204—206°. Chloroplatinat. F. 210° (Zers.). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 487. 1—2. September.) SPIEGEL.

A. Jung, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure*. In zahlreichen, tabellarisch und graphisch zusammengestellten Verss. zeigt Vf., daß die  $[\text{H}^+]$  auf die Löslichkeit der Harnsäure, namentlich in der Nähe des Neutralpunktes, von großem Einfluß ist. Die Puffergemische: 0,1-n. Na-Acetat + 0,1-n. Essigsäure ( $p_{\text{H}} = 3,24 - 6,30$ ), 0,067 molekulares  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0,067$  molekulares  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $p_{\text{H}} = 5,6 - 8,2$ ), 0,1 molekularer Borax (19,1 g pro l) + 0,2 molekulare Borsäure ( $p_{\text{H}} = 6,77 - 9,24$ ) und 0,1 molekularer Borax + 0,1 molekulare  $\text{NaOH}$  ( $p_{\text{H}} = 9,44 - 11,08$ ) wurden bei 22° mit überschüssiger Harnsäure 1½ Stdn. geschüttelt. Wurde die l. gel. Harnsäure als Ordinate zum zugehörigen  $p_{\text{H}}$  als Abszisse eingetragen, so ergab sich eine im großen und ganzen einheitliche Kurve; daß die Acetat- und Phosphatkurven nicht ganz zusammenfielen, ist auf den verschiedenen Gehalt an Na- und K-Ionen zurückzuführen. Von  $p_{\text{H}} = 7,6$  an zeigte die Phosphatkurve außerdem Löslichkeitsverminderung infolge B. von Biurat und anderer Harnsäureverb., die sich nach 14 Tagen teilweise abgesetzt hatten; auch nach 70-std. Schütteln nahm der Sättigungsgrad schon von  $p_{\text{H}} = 7,4$  an stark ab, während für  $p_{\text{H}} = 8,69$  schon während des 1½-std. Schüttelns ein voluminöser Nd. entstand. Ferner glaubt Vf., daß die für Phosphor- und Borsäure stark ansteigende Löslichkeit auf die B. komplexer Salze zurückzuführen ist, zumal die Anionen Zentralkomplexe von Molekelverbindungen bilden können. Damit wäre auch die Annahme, daß sich im Blute neben freier Harnsäure noch ca. 51% „gebundene“ Harnsäure befindet, erklärt. Bei stärkerer alkal. Rk. fällt nicht nur Biurat aus, sondern es ist wahrscheinlich daneben auch ein Komplexsalz vorhanden; allerdings fallen stets nur Spuren der Anionen der Lsg. mit aus. Durch Schütteln mit Tierkohle wurden die Harnsäure und ihre Salze vollständig aus den Lsgg. entfernt; auf die  $p_{\text{H}}$ -Werte allein übte die Tierkohle keinen Einfluß aus. (Helv. chim. Acta 5. 688—702. 2/10. [15/7.] 1922. Basel, Phys.-chem. Anstalt d. Univ.) DEHN.

W. Borsche und F. Hallwaß, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. IV. *Über Reduktodehydrocholsäure*. (III. vgl. BORSCHKE, WEICKERT und

MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3177; C. 1922. I. 467.) *Dehydrocholsäure* (I.) liefert beim Schütteln der Eg.-Lsg. mit  $H_2$  u. Pd-Mohr bei 60–70° *Reduktodehydrocholsäure* (II.); *Reduktodehydrocholsäureäthylester* bildet sich, wenn man Dehydrocholsäureäthylester in einer wasserhaltigen Mischung von Ä. und Bzl. einige Stdn. mit amalgamiertem Al kocht, und geht durch Dest. unter vermindertem Druck in *Diketocholensäureäthylester* (III.) über, der durch katalytische Hydrierung den Äthylester der  $\beta$ -*Diketocholensäure* (IV.) ergibt. — Die Red. mit amalgamiertem Al versagte sowohl beim  $\alpha$ -, wie auch beim  $\beta$ -Diketocholensäureäthylester; die  $\alpha$ -Säure selbst kann durch Na-Amalgam unschwer zu einer *Oxyketocholensäure*,  $C_{24}H_{38}O_4$ , reduziert werden, die identisch sein dürfte mit einer Säure gleicher Zus., die WIELAND u. BÖRSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 106. 190; C. 1919. III. 718) beobachteten. — *Biliansäure*,  $C_{16}H_{21}(>CO)_1(CO_2H)_3$ , endlich wird in wss.-alkal. Lsg. durch Na-Amalgam nicht verändert, ihr Trimethylester durch amalgamiertes Al in feuchtem Ä. nur langsam und unvollkommen angegriffen.



Versuche. *Reduktodehydrocholsäureäthylester*,  $C_{26}H_{40}O_5$ . Derbe Prismen, F. 153–154°. — *Dioxim*,  $C_{26}H_{42}O_5N_2$ . Aus verd. A., F. 239–240°. — *Reduktodehydrocholsäure*,  $C_{24}H_{38}O_5 + H_2O$ . Aus dem Äthylester. Aus A., Aceton oder Essigsäure nach reichlichem Verdünnen feine Nadeln, die bei  $H_2O$  zusammensintern, F. der wasserfreien Säure 186–187°. — *Dioxim*,  $C_{24}H_{38}O_5N_2$ . Aus verd. A. Blättchen, F. 255° (Zers.). — *Reduktodehydrocholsäuremethylester*,  $C_{25}H_{39}O_5$ . Aus  $CH_3OH$  derbe Nadeln, F. 155–156°. — *Dioxim*,  $C_{25}H_{40}O_5N_2$ . Aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 258° (geringe Zers.). — *Diketocholensäureäthylester*,  $C_{26}H_{38}O_4$ . Aus A. + h. W. Nadeln, F. 143°. — *Dioxim*,  $C_{26}H_{40}O_4N_2$ . Aus A. fettglänzende Blättchen, F. 228°. — *Diketocholensäure*,  $C_{24}H_{34}O_4$ . Aus wenig Eg. oder A. Prismen, F. 174°. — *Oxyketocholensäure*,  $C_{24}H_{38}O_4 + H_2O$ . Aus verd. Essigsäure garbenartig zusammengelagerte Nadeln, die bei 107° stark sintern u. dann nicht ganz scharf gegen 160° schm. — *Äthylester*. Aus A. Prismen, F. 131–132°. — [*4-Cyan-2-nitrophenyl*]-hydrazon,  $C_{25}H_{38}O_4 > C : N \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)(CN) = C_{31}H_{42}O_6N_4$ . Gelbrote Flocken, die sich bei 270° zers. Unl. in A., Ä. und Bzl., l. in h. Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3318–23. 14/10. [15/8.] 1922. Göttingen, Allg. Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

W. Borsche und F. Hallwaß, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. V. Übergänge aus der Cholsäurereihe in die Lithocholensäurereihe. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3318; vorst. Ref.) Vff. verwandelten *Cholsäure* über *Reduktodehydrocholsäure* in *Lithocholsäure* (vgl. FISCHER, Ztschr. f. physiol. Ch. 73. 234; C. 1911. II. 1237; WIELAND u. WEYLAND, Ztschr. f. physiol. Ch. 110. 123; C. 1920. III. 591), indem sie das Disemicarbazon der Reduktosäure einen Tag lang mit Na-Äthylatlsg. auf etwa 180° erhitzen. — Nach dem gleichen Verf. erhielten sie *Lithobilansäure* aus [*Desoxybilansäure* oder *Biliansäure*, ebenso *Isolithobilansäure* aus *Isobilansäure*disemicarbazon.

Versuche. *Dehydrocholsäuretrisemicarbazon*,  $C_{27}H_{43}O_5N_3$ . Amorphe Flocken. Unl. in A., l. in NaOH und Eg. Es färbt sich von 290° an braun und zers. sich

bald darauf vollständig. — *Reduktodehydrocholsäuredisemicarbazon*. Nach dem Trocknen weiße, kreideähnliche Brocken, die sich gegen 300° braun färben, ohne zu schm. — *Lithocholsäure*,  $C_{24}H_{40}O_8$ .  $[\alpha]_D^{10} = +32,72^\circ$ . — *Methylester*,  $C_{25}H_{42}O_8$ . Aus  $CH_3OH + W.$  lange, bei 130° schm. Nadeln. — *Dehydrolithocholsäuremethylester*. Aus schwach verd.  $CH_3OH$  Blättchen, F. 117°. — *Oxim*,  $C_{25}H_{43}O_3N$ . Aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 148°. — *Biliansäuredisemicarbazon*,  $C_{26}H_{40}O_8N_2$ . Unl. in W. und A., ll. in h. Eg. Färbt sich oberhalb 280° braun, verkohlt beim Erhitzen auf dem Pt-Spatel, ohne eigentlich zu schm. — *Desoxybilansäuresemicarbazon*,  $C_{25}H_{38}O_7N_2$ . Flocken, l. in A. und Eg., dagegen nicht in Ä. oder Bzl., zers. sich bei 215–220°. — *Lithobilansäuretrimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_8$ . Mit Diazomethan. Aus wenig  $CH_3OH + W.$  Nadeln, F. 112°. — *Isolithobilansäuretrimethylester*,  $C_{27}H_{44}O_8$ . Durch Red. von Isobilansäure nach CLEMMENSEN. Die weißen Kristallflocken wurden mit methylalkoh. HCl verestert. Aus  $CH_3OH$  glänzende Blätter, F. 103–104°. — *Isolithobilansäure*,  $C_{24}H_{38}O_8$ . Durch Verseifung. Aus Eg. + W. Nadelchen, F. 261° (Gasentw. u. Braunfärbung). Besser aus *Isolithobilansäuredisemicarbazon*,  $C_{26}H_{40}O_8N_2$ . Gelblichweiße, harzige Teilchen, die sich von 280° an bräunen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3324–31. 14/10. [24/8.] 1922. Göttingen, Univ.) SONN.

## E. Biochemie.

### 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

R. G. Green und W. P. Larson, *Die Leitfähigkeit der Bakterienzellen*. Im Gegensatz zu bisherigen Angaben ergab sich durch tote Bakterienzellen (*B. coli* u. *Staphylococcus*) fast gleiche Erhöhung des Leitwiderstandes von NaCl-Lsgg. wie durch lebende. Die Leitfähigkeit der Suspensionen wird durch Abtötung der Mikroben erhöht, was aber nicht ausschließlich auf erhöhte Durchlässigkeit der Membranen für Ionen bezogen werden darf, vielleicht auch auf eine Volumverminderung. (Journ. of infect. dis. 30. 550–58. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 15. 5. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

Henry St. Arnaud Agate und Lillah St. Arnaud Agate, *Die Normalisierung eines Grundnährbodens*. In „Marmite“, einem vitaminhaltigen Pflanzenextrakt, wird der Gehalt an Aminosäuren nach der Formelmethode, die Rk. durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, von der 40% gebraucht werden sollen, in Ggw. von Phenolrot bestimmt, 0,85% NaCl (auf den endgültigen Nährboden berechnet) und, was sonst für die einzelnen Bakterien erforderlich ist (Agar, Blut, gärfähige Stoffe, Gelatine usw.), zugefügt. (Journ. of the roy. army med. corps 38. 163–70. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 136–37. Ref. EMMERICH.) SPIEGEL.

H. R. Baker, *Ersatz von Lackmus durch Bromthymolblau in der Laboratoriumspraxis*. Die Vorteile des neuen Indicators für Bakteriennährböden werden erörtert. (Journ. of bacteriol. 7. 301–5. 1922. Kansas State agric. coll.; Ber. ges. Physiol. 15. 2. Ref. EMMERICH.) SPIEGEL.

John W. Churchman, *Die selektive bakterio-statische Wirkung der Sulfanilsäure*. Daß Säurefuchsin im Gegensatz zu Magentarot gramnegative Bakterien bei 45° unter Schonung der grampositiven tötet, glaubt Vf. der Ggw. von Sulfosäuregruppen zuschreiben zu sollen. In der Tat zeigte Sulfanilsäure das gleiche Verh. wie Säurefuchsin. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 317–18. 1922. New York City, CORNELL Univ. med. school; Ber. ges. Physiol. 15. 144. Ref. SELIGMANN.) SP.

D. Jaumain, *Mikrobenautolyse in zugeschmolzenen Röhren*. Verschiedene Mikroben erleiden bei 37° in geschlossenen Röhren hochgradige Autolyse, so daß die anfangs trübe Kulturfl. völlig klar wird. Ein lytisches Prinzip konnte darin nicht nachgewiesen werden. Einige Individuen überleben und erleiden dabei Modifikationen, ohne größere Widerstandsfähigkeit gegen ein aktives lytisches Agens zu gewinnen. Ab-

getötete Bakterien werden von der beschriebenen Autolyse nicht betroffen. Die Rk. des Kulturmediums ist ohne merklichen Einfluß, einen sehr bedeutenden hat die Größe des Luftvolumens; je größer es ist, um so langsamer tritt die Lyse ein. Ihre Intensität variiert sehr bei den untersuchten Bakterienarten und selbst bei einzelnen Stämmen von *Staphylococcus*. (C. r. soc. de biologie 87. 790—93. 29/7.\* 1922. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

C.-E. Pico, *Zur Mitteilung von CombiESCO über das d'Herellesche Phänomen*. Die Annahme COMBIESCOS (C. r. soc. de biologie 87. 17; C. 1922. III. 629), daß die Fermentlsgg. nicht völlig steril gewesen seien, trifft für die Verss. des Vfs. (C. r. soc. de biologie 86. 1106; C. 1922. III. 440) größtenteils nicht zu. (C. r. soc. de biologie 87. 826—28. 20/7.\* 1922. Buenos Aires.) SPIEGEL.

C.-E. Pico, *Zur übertragbaren Autolyse des Bacillus anthracis ohne die Vermittlung des hypothetischen Bakteriophagenvirus*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus Anthraxkultur, die 1 Stde. auf 83—95° erhitzt war (das lytische Prinzip wird schon bei 65—70° in 1/2 Stde. vernichtet), wurde durch Züchtung auf Agarplatten Kultur gewonnen, die, in dest. W. suspendiert, lytische Erscheinungen zeigte und aus der dann die Lyse mit steigender Stärke, auch mittels Berkefeldfiltraten serienweise übertragen werden konnte. Die Anordnung und das Ergebnis gleichen denen von MALFITANO (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 295; C. 1900. II. 641). (C. r. soc. de biologie 87. 836—37. 3/8.\* 1922. Buenos-Aires.) SPIEGEL.

A. Costantino, *Die alkoholische Gärung in Beziehung zur Lebenstätigkeit der Saccharomyceten*. Vorläufige Mitteilung. Mit besonderer Apparatur, bei der die gasförmigen Gärprodd. ständig entfernt werden, ließ sich beweisen, daß in O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre die Gärung stärker verläuft als in N<sub>2</sub>. (Arch. di scienze biol. 3. 263—78. 1922. Pisa, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 135. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

H. Schloßberger, *Vergleichende Untersuchungen über die Resistenz der Tuberkelbacillen und verwandter Bakterien gegenüber entfärbenden chemischen Einflüssen*. (Vgl. IGERSHEIMER u. SCHLOSZBERGER, Dtsch. med. Wchschr. 48. 1001; C. 1922. III. 1364.) Es bestehen erhebliche Unterschiede sowohl zwischen tierpathogenen und saprophytischen Säurefesten als auch innerhalb der zweiten Gruppe; Passagestämme aus dieser zeigten bei Differenzierung mit HNO<sub>3</sub> ähnliche Resistenz wie echte Tuberkelbacillen. Es besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen Warmblüter- (Meerschweinchen-) Pathogenität und Säurefestigkeit und zwischen dem Grade dieser und NaHSO<sub>3</sub>-Resistenz und der Zeitdauer des Lebens und der Vermehrung im Warmblüterorganismus. (Beitr. z. Klin. d. Tuberkul. 50. 144—61. 1922. Frankfurt a. M., Staatl. Inst. f. exp. Therap.; Ber. ges. Phys. 15. 140. Ref. MÖLLERS.) SPIEGEL.

Le Fèvre de Arric, *Über die Wirkungssteigerung des Herpesvirus und die damit einhergehende Entwicklung der Symptome*. Bericht über die Verkürzung und Modifikation der Krankheitsform durch ein und dasselbe Virus aus einem Herpesfall in dem Maße, wie es sich bei Züchtung im Gehirn anpaßte u. seine Virulenz erhöhte. (C. r. soc. de biologie 87. 785—87. 29/7.\* 1922. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Le Fèvre de Arric, *Über die Wirkungssteigerung des Herpesvirus und die damit einhergehende Entwicklung der histopathologischen Laesionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Schädigungen bei den ersten, mit noch nicht angepaßtem Virus geimpften Tieren, gleichen den von KLING u. seinen Mitarbeitern als charakteristisch für epidemische Encephalitis beschriebenen, die späteren den von LEVADITI und Mitarbeitern bei Encephalitis und Herpes beschriebenen. (C. r. soc. de biologie 87. 787—89. 29/7.\* 1922. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Émile F. Terroine, R. Wurmser und J. Montané, *Einfluß der Zusammensetzung der Nährböden auf die Konstitution von Aspergillus niger*. (Vgl. C. r. d.

l'Acad. des sciences 175. 228; C. 1922. III. 1383.) Als Kriterium dient der N-Gehalt der Pilze. Dieser ist bei den jungen Organismen am höchsten und vermindert sich im Lauf des Wachstums. Der Gehalt des Nährbodens an  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kann zwischen 10 und 100‰ schwanken, ohne daß der N-Gehalt sich ändert. Dagegen findet man auf Nährböden, die viel Kohlenhydrate enthalten, bei älteren Kulturen eine starke Verminderung, während junge eine Zunahme zeigen. Harnstoff oder  $\text{NaNO}_3$ , an Stelle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sind ohne Einfluß, aber Pepton und besonders Guanidin bewirken starke Verminderung. Dasselbe gilt für Galaktose, während Xylose oder Arabinose Glucose ersetzen können. Enthält der Nährboden nur Zucker oder weder Zucker noch N, so sinkt der N-Gehalt der Kultur erheblich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 541—44. 2/10.\* 1922.)

SCHMIDT.

A. John, *Ein seltener Mauerschwamm*. Scharlach-, bezw. fleischfarbrote Pilzrasen auf ganz frischem feuchtem Gipsverputz erwiesen sich als *Pyronema domesticum* Sow., Synon. *Peziza domestica*. Dieser seltene Pilz hat mit dem Hausschwamm, *Merulius lacrymans*, und Verwandten nichts zu tun; er gehört zu Ascomyceten, Unterordnung *Euasceae* und der Untergruppe der *Discomyceten* (den Scheibenpilzen). Für Menschen ist dieser Pilz nicht schädlich. (Pharm. Zentralhalle 63. 585. 9/11. 1922. Tübingen.)

DIETZE.

Mario Mazzeo, *Über den Mechanismus der bakteriellen Milchgerinnung*. *Bac. bifidus* wirkt allein durch B. von Säure, *Entero-* und *Pneumokokken* anscheinend außerdem noch durch ein Gerinnungsferment. (Pathologica 14. 162—71. 1922. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 139. Ref. HANNES.)

SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

P. György, *Über den Einfluß der Molke auf das Darmepithel*. IX. Die Bedeutung der Phosphate für die Zellatmung. (VIII. vgl. FREUDENBERG u. MAMMELE, *Jahrb. f. Kinderheilk.* 92. 287; C. 1921. I. 260.) Die günstige Wrkg. der Phosphate auf die Zellatmung (vgl. *Klin. Wchschr.* I. 172; C. 1922. I. 834) wurde in Normosallsgg., in Kuh- und Frauenmilchmolke nachgewiesen und für das Wesentliche bei der in W. l., atmungsfördernden Komponente der rahmstofffreien Molke angesprochen.  $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{1000}$ -n. Konz. von Phosphaten waren noch wirksam. (*Jahrb. f. Kinderheilk.* 98. 245—56. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 15. 306—7. Ref. GYÖRGY.)

SPIEGEL.

F. Maignon und L. Jung, *Über die Erscheinung einer Fettanhäufung in der Leber bei weißen Ratten, die eine Nahrung ausschließlich aus Casein oder Fibrin erhalten*. Wie früher (MAIGNON, C. r. d. l'Acad. des sciences 166. 1008; C. 1918. II. 745) gezeigt war, gehen Ratten bei ausschließlicher Ernährung mit Casein oder Fibrin zugrunde unter histologisch nachweisbarer Anhäufung von Fett in der Leber. Nachprüfung der Verss. mit chemischer Best. der Fette nach KUMAGAWA-SUTO zeigt, daß besonders bei Casein-, aber auch deutlich bei Fibrinfütterung die Menge der nichtflüchtigen Fettsäuren in der Leber, verglichen mit Kontrolltieren, erheblich zunimmt. (C. r. soc. de biologie 87. 545—47. 15/7. [3/7.\*] 1922. Lyon.)

ARON.

F. Maignon, *Funktionelle Insufficienz bei der Avitaminose*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 1172; C. 1922. III. 1311.) Sowohl bei Tauben wie bei Meerschweinchen konnte Vf. durch tägliche Injektion eines Saftes aus Leber, Magen, Darm, Pankreas, Nebenniere, Thyreoidea, Nerven- und Muskelgewebe den Ausbruch der Avitaminose bei Ernährung ohne Vitamine nicht verhindern. (C. r. soc. de biologie 87. 165—67. 17/6. [12/6.\*] 1922. Lyon.)

SCHMIDT.

Joseph Hoet, *Über die Nichtidentität des Bios und der Vitamine B*. Aus Kulturen von auf Hefe gewucherten *Penicillium*arten oder *Oidium lactis* in ROULIN-DIERCKX'scher Nährlsg. konnte ein Extrakt gewonnen werden, der wie Hefekochsft

die Hefegärung fördert, aber keine Vitamin B-Wrkg. bei wachsenden Ratten oder polyneuritischen Tauben zeigt. (Arch. internat. de physiol. 19. 129—44. 1922. Louvain. Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 59—60. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**Louis Boyenval**, *Werden die Erscheinungen der Avitaminose bei der weißen Ratte durch Zufuhr von Histamin geändert?* Histamin blieb ohne Einfluß auf die Gewichtskurve, verhinderte aber das Auftreten nervöser Symptome bei mit geschliffenem Reis ernährten Ratten. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 359—65. 1922. Paris, Coll. de France; Ber. ges. Physiol. 15. 58. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**R. Adams Dutcher und Stanley Dean Wilkins**, *Vitaminstudien. VII. Der Einfluß von frischer Luzerne auf das Gewicht der Hoden bei einkämmigen weißen Leghornhähnchen.* (VI. vgl. DUTCHER, ECKLES, DAHLE, MEAD u. SCHAEFER, Journ. Biol. Chem. 45. 119; C. 1921. I. 503.) Atrophie der Hoden trat, auch trotz Zunahme des Körpergewichtes, bei nur mit geschliffenem Reis ernährten Tieren ein, wurde vermieden oder beseitigt, wenn Luzerne zugegeben wurde. Bei der geringen Menge, die von diesem Zusatz erforderlich ist, wird angenommen, daß die Entw. der Zeugungsorgane in hohem Maße vom Vitamingehalte der Nahrung abhängt. (VIII. vgl. DUTCHER, HARSHAW u. HALL, Journ. Biol. Chem. 47. 483; C. 1921. III. 1507.) (Amer. Journ. Physiol. 57. 437—43. 1/10. [17/6.] 1921. Univ. of Minnesota.) SPIEGEL.

**Mary Swartz Rose und Grace Macleod**, *Die Mandel als eine Quelle für Vitamin A.* Im Gegensatz zu COWARD u. DRUMMOND (Biochemical Journ. 14. 665; C. 1921. I. 42) schließen Vff. aus ihren Verss., bei denen zum Teil größere Mengen Mandeln der Kost zugesetzt wurden, daß sie zwar reich an Vitamin A sind, zugleich aber einen schädlichen Stoff enthalten, der weder in der Haut, noch im Fett zu suchen ist. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 391—93. 1922. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 59. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**Marc Bridel**, *Der Abbau der Säuren im tierischen Organismus.* Zusammenstellung der bisher aufgefundenen Ergebnisse. An Hand einer Arbeit von P. WORNIGEE. (Bull. Soc. Chim. biol. 3. 311—450. 1921.) (Journ. Pharm. et Chim. [7.] 26. 21—34. 1/7. 1922.) SELISCH.

**Walter Arnoldi**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel bei der Fettsucht.* Beim Fettsüchtigen besteht Neigung zur B. von Fett aus Kohlenhydraten, anscheinend vermindertes Vermögen zu deren Verbrennung, womit zuweilen negative N-Bilanz trotz reichlicher Ernährung verbunden ist. (Ztschr. f. klin. Med. 94. 268—316. 1922. Berlin, II. med. Klin. d. Charité; Ber. ges. Physiol. 15. 242—43. Ref. MEYER-BISCH.) SPIEGEL.

**Charles Weiss und George W. Raiziss**, *Die Ausscheidung von Arsen im Harn Syphiliskranker nach intravenöser Injektion von Arsphenamin.* Von je 0,6 g Salvarsan wurden in den ersten 3 Tagen 3—8,8%, in 14 Tagen 4,9—13,5% des As im Harn ausgeschieden, nach 2. u. 3. Injektion mehr als nach der ersten. (Arch. of intern. med. 30. 85—93. 1922. Philadelphia, Dermatol. res. Inst.; Ber. ges. Physiol. 15. 160. Ref. SCHOEN.) SPIEGEL.

**Angelina Levi**, *Wirkung der Tellurite auf das Blut und auf die blutbildenden Organe.* (Beitrag zur Toxikologie des Tellurs.) Nach 0,005 g Na-Tellurit bei Hunden intravenös starke Hämolyse, zu schwerer Anämie, nicht aber zu Ikterus führend. Chronische Telluritvergiftungen zeigten Ähnlichkeit mit dem Bilde der perniziösen Anämie, besonders Resistenzvermehrung der Erythrocyten. Nach großen Mengen Tellurit wird ein Teil des Te kolloidal im Harn ausgeschieden. (Haematologica 3. 343—65. 1922. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 158. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**E. Merck, Kieselsäure.** Bericht über V. und Eigenschaften der Kieselsäure, ihre Physiologie u. Pharmakologie u. therapeutische Anwendung. (Wissenschaftl. Abh. aus d. Gebieten d. Pharmakologie, Pharmacie usw. Nr. 34. 44 Seiten. 1922. Darmstadt; Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**E. Merck, Salze der seltenen Erden.** Kurze Beschreibung der von der Firma hergestellten Salze von *Ce, Th, La, Di*, Angaben nach der Literatur über Pharmakologie und therapeutische Verwendung dieser Salze, sowie derjenigen von *Y, Er* u. *Zr*. (Wissenschaftl. Abh. aus d. Gebieten d. Pharmakotherapie, Pharmacie usw. Nr. 35. 33 Seiten. 1922. Darmstadt; Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**S. Katzenelbogen, Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Arsylen.** Arsylen, *allylarsinsaures Na*, ist mehrfach weniger giftig als  $As_2O_3$  (tödliche Dosis für Maus 0,4 g, Ratte 0,35 g, Kaninchen 0,087 g pro kg). Bei einmaliger Vergiftung mit hoher Dosis keine einheitliche Veränderung des Blutbildes, bei täglich 0,015 g pro kg unbedeutende Verminderung der Erythrocyten, unregelmäßige Schwankungen der Leukocyten, Vermehrung der Lymphocyten, Auftreten vereinzelter kernhaltiger Erythrocyten, bei täglich 0,001—0,002 g oft, aber nicht regelmäßig Vermehrung der Erythrocyten und des Hämoglobins. Die Resistenz der Erythrocyten gegen hämolytische Einww. wird durch Arsylen nicht gesteigert. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 407—20. 1922. Genf, Lab. f. klin. Med.; Ber. ges. Physiol. 15. 159—60. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

**William Salant und Nathaniel Kleitman, Die Wirkung von Natriumcitrat auf das Zentralnervensystem.** An decerebrierten Katzen riefen toxische Dosen nicht, wie sonst, Krämpfe, Zuckungen usw. hervor, bei Fröschen wird das Vergiftungsbild nicht durch Zerstörung des Gehirns, wohl aber durch Ausbohrung des Rückenmarks verändert. Durchschneidung des Ischiadicus hinderte das Zustandekommen von Krämpfen und beseitigte schon ausgebrochene. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and. med. 19. 325—26. 1922. Augusta, Univ. of Georgia; Ber. ges. Physiol. 15. 159. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

**Hans Friedenthal, Über Jodtherapie und Jodmangel.** Auf Grund der Unterss. von PAULI (Münch. med. Wchschr. 50. 153; C. 1903. I. 985) dürfte die Verwendung von Rhodanverbb. an Stelle der teuren J-Verbb. allgemein zu empfehlen sein. Als günstig bzgl. der Dosierung wird besonders das *Supraiodan* (Hersteller: Kaiser FRIEDRICH-Apotheke Dr. ERNST STILTEN, Berlin) genannt, das nach seiner vom Vf. nicht angegebenen Zus. bei geringerer Giftigkeit größere Wrkg. als die Alkalijodide, gleich große wie die organischen J-Derivv. haben dürfte. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 745—49. 18/11. 1922. Berlin-Charlottenburg.) SPIEGEL.

**E. Merck, Nitrite und Nitroverbindungen.** Zusammenfassende Übersicht der Literatur über die B. von Nitriten in der Natur, pharmakologische u. toxikologische Eigenschaften u. therapeutische Verwertung der Nitrite u. Nitroverbb. einschließlich der fälschlich als solche bezeichneten Salpetersäureester nebst alphabetischem Verzeichnis der behandelten Verbb. (Wissenschaftl. Abh. aus d. Gebieten d. Pharmakotherapie, Pharmacie usw. Nr. 38. 194 Seiten. 1922. Darmstadt; Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**W. Koskowski, Die antineuritische Wirkung des Histamins bei mit geschliffenem Reis gefütterten Tauben.** (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 247; C. 1922. I. 1050.) Von 12 so ernährten Tauben zeigten 5 nach 0,0004 g Histamin keine nervösen Erscheinungen, nur Gleichgewichtsstörungen, die Vf. als Folge rein muskulärer Ermüdung auffaßt. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 367—73. 1922. Paris, Coll. de France; Ber. ges. Physiol. 15. 66. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**E. Merck, Anilinfarben in der Therapie.** Beschreibung des Anilins und der therapeutisch verwendeten Teerfarbstoffe bezw. daraus hergestellter Präparate in chemischer, pharmakologischer u. therapeutischer Beziehung nebst alphabetischem

Verzeichnis. (Wissenschaftl. Abh. aus d. Gebieten d. Pharmakotherapie, Pharmacie usw. Nr. 37. 247 Seiten. 1922. Darmstadt; Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**Kasanu Tashiro und Hideichiro Abe**, *Die Abhängigkeit der Natur der Coffeindiurese von der angewendeten Dosis. I. Renaler Sauerstoffverbrauch und Blutstrom während der Coffeindiurese.* Niedrige Gabe Coffein (0,001 mg) erhöht meist den venösen Nierenblutstrom und die  $O_2$ -Aufnahme der Niere, größere (0,02 mg) vermindert beide. Der Wechsel der Blutversorgung reicht nicht zur Erklärung des vermehrten Harnflusses aus. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 142—54. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 162—63. Ref. ADLER.) SPIEGEL.

**Kasanu Tashiro**, *Die Abhängigkeit der Natur der Coffeindiurese von der angewendeten Dosis. II. Die Vitalfärbung der Niere und die Coffeindiurese.* (I. vgl. TASHIRO u. ABE, vorst. Ref.) Vitalfärbung nach dem Verf. von v. SOBIERANSKI (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 98. 135; C. 1903. II. 733) mit Indigocarmin ließ erkennen, daß eine kleine Dosis Coffein Diurese durch aktive Reizung der sekretorischen Nierenelemente hervorruft und in geringerem Grade die Rückresorption beschleunigt, während größere Gaben die Rückresorption hemmen und dadurch Diurese bewirken. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 155—62. 1922. Sendai, Tôhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 163—64. Ref. ADLER.) SPIEGEL.

**Horia Slobozianu**, *Über den Einfluß des Atropins auf renale Wasser- und Kochsalzausscheidung beim Kinde.* 1. Gruppe, Diuresemaximum in der 1. Stde. nach Nahrungsaufnahme beschleunigt, 2. Gruppe, mit verzögertem Diuresemaximum. Kleine Atropingaben subcutan machen bei 1 geringe Vermehrung der NaCl-Ausscheidung, bei 2 Verminderung der Harnmenge, größere der NaCl-Ausscheidung; große steigern bei 1 die Harn- und besonders die NaCl-Menge, lassen bei 2 die durch kleine Gaben verminderten Ausscheidungsmengen steigen, aber noch unter der Norm. Die nach Größe der Gaben verschiedene Wrkg. hängt von der Art der Einw. auf die Vagusendigungen in Herz und Nieren ab. (Jahrb. f. Kinderheilk. 98. 176—78. 1922. Berlin, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 15. 102. Ref. FRANKENSTEIN.) SPIEGEL.

**S. W. Anitschkoff**, *Die Wirkung des Chinins auf die peripheren Blutgefäße der Tiere und des Menschen.* Schwache Chininlsgg. (1:100000 bis 1:200000) verengen die Gefäße von Kaninchenohren oder Menschenfingern, stärkere (1:10000 bis 1:20000) ebenfalls bei niedriger Temp., erweitern aber bei 37°. (SSETSCHENOFFS russ. physiol. Journ. 3. 206—19. 1921. Petrograd, Mil.-med. Akad.; Ber. ges. Physiol. 15. 100. Ref. PETROW.) SPIEGEL.

**D. E. Jackson, Alfred Friedlander und J. V. Lawrence**, *Eine experimentelle Untersuchung der pharmakologischen Wirkung des Chinidins.* Auf den Vorhof wirkt Chinidin ähnlich wie kleine Adrenalindosen, der Vagus bleibt dabei erregbar. Die Vorhofsarrhythmien nach *Aconitin*, wenn nicht zu weit vorgeschritten, werden beseitigt, ebenso diejenigen nach  $BaCl_2$ , A. und Chlf. Chinidin lähmt nicht die Vagusendigungen, vielleicht aber die sympathischen Nerenendigungen in den Gefäßen. Nieren- oder Milzvolumen nehmen ab, das Beinvolumen zu. Der Druck in der Arteria pulmonalis nimmt nach kleinen Dosen zu, nach großen ab. Besprechung der verschiedenen Theorien über Vorhofflimmern u. Chinidinwrkg. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 311—39. 1922. Cincinnati, Univ. of Cincinnati, Coll. of med.; Ber. ges. Physiol. 15. 162. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

**E. Merck**, *Glykoside.* Bericht über die Glykoside, soweit sie von pharmakologischem Interesse sind, außer Saponinen und den Stoffen der Digitalingruppe, in chemischer, pharmakologischer und, wo Angaben vorliegen, [therapeutischer Beziehung. (Jahresber. 35. 4—81. Wissenschaftl. Abh. aus d. Gebieten d. Pharmakotherapie, Pharmacie usw. Nr. 36. 156 Seiten. 1922. Darmstadt; Sep. v. Vf.) SP.

Isidor Kross, *Eine experimentelle Untersuchung über den Einfluß von Proteininjektionen auf Infektionen.* An Ratten und Kaninchen wurden bei Infektion mit Mäuse typhus bacillen wie bei experimentell erzeugter Peritonitis oder Pneumonie nach Einverleibung von Nucleinsäure keine Resistenzerhöhung, gelegentlich sogar schnelleres Erliegen und schwere anaphylaktische Zwischenfälle beobachtet. (Journ. of med. res. 43. 29—36. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 149. Ref. SELIGMANN.) SP.

Douglas Merrill Gay und Monroe Anderson Mc Iver, *Photodynamische Wirkung von Extrakten verschiedener Körnerarten unter besonderer Berücksichtigung der Pellagra.* Ergebnisse anderer Forscher über Sensibilisierung weißer Mäuse mit Maisextrakten konnten Vf. nicht bestätigen. Aus Mais, wie auch aus Buchweizen, Roggen, Weizen, Hafer, Gras nach vorheriger Behandlung mit  $\text{CCl}_4$  gewonnene, deutlich fluoreszierende  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Extrakte, mit 20 Voll. physiologischer  $\text{NaCl}$ -Lsg. verd., wirkten auf Hammelerythrocyten im Sonnenlichte erheblich stärker lösend als im Dunkeln, am stärksten diejenigen von Gras, Buchweizen und Hafer. (Amer. Journ. of trop. med. 2. 115—22. 1922. Boston, HARVARD med. school; Ber. ges. Physiol. 15. 67. Ref. PINCUSSEN.) SPIEGEL.

P. Nolf, *Injektion von homologem Chloroformserum beim Hunde.* (Vgl. Arch. internat. de physiol. 18. 549; C. 1922. III. 82.) Mit  $\text{Ca}$ -Salz versetztes Oxalatlösungsmittel mit  $\text{Chlf.}$  im Überschuß behandelt, nach 1 Stde. zentrifugiert und abdekantiert, bis zur Entfernung des  $\text{Chlf.}$  mehrere Tage bei  $0^\circ$  gehalten, ruft beim Hunde, schnell intravenös injiziert, tiefe Blutdrucksenkung, Hypoleukozytose, Unkoagulierbarkeit des Blutes, Temperatursturz und Tod, niemals aber intravasculäre Thrombose (wie beim Huhn) hervor. (Arch. internat. de physiol. 19. 292—97. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 314. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Eugen Stransky und Rudolf Kochmann, *Weitere Beiträge zur Nierenfunktion im Säuglingsalter.* 4. Mitteilung. (Vgl. STRANSKY u. WEBER, Jahrb. f. Kinderheilk. 93. 368; C. 1921. I. 966.) Pituitädhormon erhöhte, in kleinen Mengen injiziert, die Ausscheidung von  $\text{NaCl}$  im Harn, hemmte in größeren die Diurese; eine anfangs stets auftretende Hemmung der Abscheidung von  $\text{W.}$  wird weiterhin wettgemacht. Adrenalin beeinflusste die Funktion der Säuglingsniere nicht. (Jahrb. f. Kinderheilk. 98. 63—73. 1922. Berlin, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 15. 102. Ref. SCHWARZ.) SPIEGEL.

W. H. Willcox, *Gesundheitsschädigungen, hervorgerufen durch den Gebrauch von gewerblichen Präparaten von Arsenik.* 2 Fälle, Gärtner in einer Obstfarm, in der zur Ungeziefervertreibung eine  $\text{As}$  und  $\text{Pb}$  enthaltende Fl. gebraucht wurde. In Fall 1 standen Hauterscheinungen, in Fall 2 Speichelfluß und Darmkoliken im Vordergrund. Harn beide Male zeitweilig eiweißhaltig.  $\text{As}$  war nachweisbar. Fall 1 verlief nach einem Jahr tödlich. — Man sollte beim Verkauf  $\text{As}$ -haltiger Präparate, wie „Weedkillers“ oder „steep dips“ das Publikum über die Gefahren aufklären. (Brit. Medical Journal 1922. II. 371—74. 26/8. 1922. London, St. Mary's Hosp.) MÜLLER.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Challiol und Laquerrière, *Die Wirkung des konstanten galvanischen Stromes auf die gesunden und kranken Gewebe.* Zusammenstellung der bekannten Tatsachen. (Journ. de radiol. et d'électrol. 6. 271—75. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 1. Ref. GLDEMEISTER.) SPIEGEL.

J. C. Mottram, W. Cramer und A. H. Drew, *Vitamine, Radiumbestrahlung und Fettabsorption im Darm.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 23. 449; C. 1922. III. 642.) Bei Ggw. von Vitamin B in der Nahrung zeigt die mkr. Unters. von Darmstückchen Resorption des Fettes in „Streifen“, sonst in „Tropfen“. Bestrahlung mit  $\text{Ra}$  in hohen Dosen hebt die Fettresorption völlig auf, in mittleren

Dosen läßt sie auch bei Ggw. von Vitaminen nur tropfenförmige zu. Der Durchgang der Speisen durch Magen und Dünndarm wird durch Vitaminmangel nicht verzögert. (Brit. Journ. of exp. pathol. 3. 179—81. 1922. London, Radium Inst.; Concer res. fund; Ber. ges. Physiol. 15. 62—63. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Lothar Tietz, *Über das Verhalten der Cholesterine im Blut und in den Nieren, sowie über die pathologisch-anatomischen Veränderungen derselben bei Cholesterinurie.* Die Ausscheidung von Cholesterin im Harn scheint nicht von seiner Menge im Blute abhängig, wohl aber von der Zahl der mit Lipoiden beladenen und in die Blase abgestoßenen Nierenepithelien. Auftreten von Cholesterin im Harn setzt also Verfettung des Nierenparenchyms voraus. (Frankfurter Ztschr. f. Pathol. 27. 353—67. Würzburg, Pathol. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 93. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

George W. Crile, Helen B. Hosmer und Amy F. Rowland, *Die elektrische Leitfähigkeit von tierischen Geweben unter normalen und pathologischen Verhältnissen.* Der Kontakt der Gewebstücke mit den Elektroden muß möglichst vollständig sein, doch darf kein zu großer Druck ausgeübt werden, da in solchem Falle die Fehler größer werden als bei zu leichter Berührung. Die Messungen müssen innerhalb einer Stde. nach dem Tode stattfinden, da nach dieser Zeit bei den empfindlichsten und lebenswichtigsten Organen, wie Gehirn und Leber, die postmortalen Veränderungen einsetzen u. sich durch Erhöhung der Leitfähigkeit zu erkennen geben. — Die Leitfähigkeit der untersuchten Gewebe von Kaninchen schwankt zwischen den folgenden Werten:

Spinalflüssigkeit . . . . .	0,0164 — 0,0194	reciproke Ohm
Galle . . . . .	0,0139 — 0,0164	„ „
Blut . . . . .	0,00739 — 0,00852	„ „
gestr. Muskel . . . . .	0,00580 — 0,00748	„ „
Großhirn . . . . .	0,00161 — 0,00198	„ „
Kleinhirn . . . . .	0,00126 — 0,00151	„ „
Herz . . . . .	0,00105 — 0,00117	„ „
Leber . . . . .	0,00061 — 0,00101	„ „
Lunge . . . . .	0,00051 — 0,00071	„ „

Die Jahreszeit und die Umgebung, in der die Versuchstiere gehalten worden waren, übt einen deutlichen Einfluß auf die Größe der Leitfähigkeit aus, ohne aber die Reihenfolge der Organe zu ändern. — Während aber im n. erwachsenen Tier die Leitfähigkeit des Großhirns die des Kleinhirns übertrifft, besteht im Hirn der Embryonen und der neugeborenen Tiere das umgekehrte Verhältnis. Die Einstellung des n. Leitfähigkeitsverhältnisses der beiden Hirnteile fällt offensichtlich mit dem Erwachen des Selbstbewußtseins zusammen. Dieser Schluß wird weiterhin durch die Unters. zweier Menschengehirne bestätigt, die von 2 Patienten herrührten, von denen der eine an Magencarcinom gestorben und bis zum Tode bei Bewußtsein war, während der andere infolge eines Gehirntumors vor dem Ableben tagelang bewußtlos gewesen war. Im 1. Fall war das Leitfähigkeitsverhältnis zwischen Groß- und Kleinhirn n., im 2. Fall dagegen die Leitfähigkeit des Kleinhirns größer als die des Großhirns. — Die Leitfähigkeit der grauen Substanz des Gehirns ist größer als die der weißen. — Erschöpfung irgendwelcher Art, z. B. durch chirurgischen Shock, Schlaflosigkeit, Schreck oder Infektionskrankheiten bedingt eine Verminderung der Leitfähigkeit des Gehirns und eine mitunter sehr stark erhöhte Leitfähigkeit der Leber. Im Anfang der Reizperiode findet man dagegen eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit des Gehirns und Herabsetzung derjenigen der Leber. Die Verfütterung von *Schilddrüsensubstanz* in großen Dosen bis zur vollständigen Erschöpfung der Tiere verminderte die Leitfähigkeit des Gehirns. Verabfolgt man jedoch die Schilddrüsensubstanz nur in mäßigen Dosen bis zum Auf-

treten der Symptome von Hyperthyroidismus, so erweist sich die Leitfähigkeit des Gehirns erhöht und die der Leber herabgesetzt. Diese Veränderungen werden von *Adrenalin* abgeschwächt oder umgekehrt. — *Jodoform* erhöht sowohl die Leitfähigkeit des Gehirns als auch die der Leber. — Die Injektion von *HCl* bewirkt verminderte Leitfähigkeit des Gehirns und erhöhte Leitfähigkeit der Leber; die Injektion von *NaHCO<sub>3</sub>* hat den umgekehrten Effekt. — *Diphtherietoxin*, das beim n. Tier die Leitfähigkeit des Gehirns und der Leber ziemlich stark beeinflusst, ist am *morphinisierten Tier* praktisch wirkungslos. — Akt. maligne Geschwülste haben im Vergleich zu den inaktiven Teilen und dem benachbarten gesunden Gewebe und zu den Geschwülsten gutartiger Natur eine hohe Leitfähigkeit. — Es ergibt sich also, daß alle Einflüsse, die den n. Zustand der Organismen stören, die elektrische Leitfähigkeit der Gewebe, insbesondere des Gehirns u. der Leber, in einheitlicher und meßbarer Weise verändern. Diese Veränderungen gehen denen parallel, die durch die mkr. Unterss. aufgedeckt worden sind. (Amer. Journ. Physiol. 60. 59 bis 106. 1/3. 1922. [14/11. 1921.] Cleveland [Ohio], Cleveland Clin.) OHLE.

**V. Korenchevsky**, *Der Einfluß der Parathyreoidektomie auf das Skelett normal ernährter Tiere und auf durch mangelhafte Ernährung erzeugte Rachitis und Osteomalacie*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1921. II. 547; C. 1922. I. 67.) Die von ERDHEIM beschriebenen Veränderungen an den Zähnen treten ebenso bei an Ca oder Vitamin A mangelhafter Kost auf, am Skelett auch nach Parathyreoidektomie nur bei solcher. (Journ. of pathol. and bacteriol. 25. 366—92. 1922. London, LISTER Inst.; Ber. ges. Physiol. 15. 65—66. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

**C. A. Mills** und **G. M. Guest**, *Die Rolle von Gewebefibrinogen (Thrombokinasen) bei Fibrinbildung und normaler Gerinnung*. (Vgl. MILLS, Journ. Biol. Chem. 46. 135. 167; C. 1921. III. 369.) Gewebsextrakte steigern auch die Ausbeute an Fibrin aus einem gegebenen Plasma erheblich. Wirksam ist die Globulinfraction, während das Albumin der Gewebsextrakte und andere l. Eiweißstoffe (Eiereiweiß, Gelatine) nicht wirken. Entfernung der Phosphorlipide aus dem Gewebefibrinogen durch Bzl. bei Zimmertemp. schwächt oder beseitigt die Wrkg. Das mit Gewebefibrinogen erzeugte Fibrin enthält anscheinend ein nicht extrahierbares Nichtweißmaterial, wahrscheinlich einen Teil des Phospholipins aus jenem. Ca findet sich in Mengen, als ob 1 Atom die Bindung zwischen Blutfibrinogen (saure Gruppe) und Gewebefibrinogen (Phospholipin) vermittelte. Die Zus. des Fibrins variiert in ziemlich weiten Grenzen mit der Menge des bei der Gerinnung anwesenden Gewebefibrinogens. Es wird danach angenommen, daß das Gewebefibrinogen (*Thromboplastin*) das Blut in der Norm nicht durch Beseitigung eines Antithrombins oder als Thrombokinasen, sondern durch direkte Vereinigung mit dem Blutfibrinogen zur Gerinnung bringt. (Amer. Journ. Physiol. 57. 395—419. 1/10. [15/6.] 1921. Univ of Cincinnati; Cincinnati Gen. Hosp.) SPIEGEL.

**Hannah Elizabeth Honeywell** und **Oskar Riddle**, *Vermehrter Blutzucker, mit der Ovulation der Tauben einhergehend*. (Vgl. HONEYWELL, Amer. Journ. Physiol. 58. 152; C. 1922. III. 1239.) Während der Ovulation, wo nach RIDDLE die Nebennieren an M. zunehmen, wurden erhöhte Blutzuckerwerte gefunden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 377—80. 1922. New York City, Columbia Univ. Cold Spring Harbor [N. Y.], CARNEGIE Stat. f. exp. evol.; Ber. ges. Physiol. 15. 263—64. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

**Amerigo Barlocco**, *Untersuchungen über den intermediären Stoffwechsel des Stickstoffs, Indicans, Kochsalzes, der Glucose, des Calciums, Cholesterins und Fettes bei der Epilepsie*. Blutunterss.: Indican zeigt vor und beim Anfall leichte Verminderung, Cl vor u. nach Anfall Vermehrung, im Anfall unregelmäßig, Zucker leichte Vermehrung, Ca, in anfallsfreier Zeit stark (bis zu 10% der Norm) vermindert, während des Anfalls Vermehrung auf das 2- bis 5-fache, Cholesterin beim Anfall

leichte Verminderung, dann deutlichen Anstieg. Die übrigen Werte waren normal. (Rif. med. 38. 580—81. 1922. Genova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 72. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**Lionello Lenaz**, *Das physikochemische Gleichgewicht des Blutes*. Bericht über drei Krankheitsfälle: Hyperglobulie und Blutdrucksteigerung bei Hyperplasie der Nebenniere, Hypoglobulie, niedriger Blutdruck und starke Ödeme bei Nebennierenatrophie. (Arch. di patol. e clin. med. 1. 377—88. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 88. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**P. György**, *Über den Gehalt des Blutserums an Kalk und anorganischem Phosphor im Säuglingsalter*. Normal im Mittel für 100 ccm 10,2 mg Ca, 5,2 mg anorganischer P, bei Tetanie Ca niedriger, P höher, bei Rachitis Ca im Mittel 8,5, P 2,4. Nach Darreichung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei Tetanie Heilung mit Emporschnellen von Ca und Sinken von P. Lebertran und Höhen Sonne heilen Rachitis mit Erhöhung von P. Bedeutung der Ionisationsverhältnisse der Ca-Salze im Serum wird betont. (Jahrb. f. Kinderheilk. 99. 1—12. 1922. Heilberg, Kinderklinik; Ber. ges. Physiol. 15. 92. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

**G. di Macco**, *Untersuchungen über das Verhalten der Oberflächenspannung bei der Agglutination*. In 0,75%ig. NaCl-Lsg. setzen lebende Typhus- oder Paratyphusbacillen in 24 Stdn. bei 37° die Oberflächenspannung deutlich herab, mit Formalin abgetötete nicht. In n. inaktiviertem Kaninchenserum durch lebende Bacillen erhebliche, in spezifisch agglutinierendem Serum etwas geringere Herabsetzung, durch abgetötete in beiden Fällen weniger stark. Es wird angenommen, daß das Agglutinat herabsetzende Stoffe an sich reißt. (Arch. die scienze biol. 3. 399—406. 1922. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 146. Ref. SCHIFF.) SPIEGEL.

**Kaoru Aoki und Tsunetaro Konno**, *Über die Beziehung zwischen der Haupt- und Mitagglutination*. IX. Mitteilung. Beobachtung über die Mitagglutination von Typhus- und Paratyphus B-Bacillen während der Immunisierung von Kaninchen mit Paratyphus A-Bacillen. (VIII. vgl. Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 376; C. 1922. III. 560.) Wie die Agglutination von Paratyphus A, aber in niedrigerem Grade nimmt auch die Mitagglutination von Typhus u. Paratyphus B im Laufe der Immunisierung gegen jene zu, für Typhus im allgemeinen stärker als für B. Die Hauptagglutinine werden zu Beginn der Behandlung, die Nebenagglutinine am Ende stärker vermehrt. Gewisse Unterschiede bestehen nach intravenöser und subcutaner Vorbehandlung. (Tōhoku Journ. of exp. med. 3. 56—69. 1922. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 149. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Edwin F. Hirsch**, *Wasserstoffionenstudien*. III. *Wasserstoffionenänderungen bei der Bakterienagglutination durch Immuserum*. IV. *Reaktionsänderungen bei der Präzipitation kolloidaler Goldlösungen durch Spinalflüssigkeit (Langesche Reaktion)*. (II. vgl. HIRSCH und PETERS, Journ. of infect. dis. 20. 263; C. 1922. III. 584.) Während in Gemischen von Bakterien mit Normalserum  $\text{pH}$  nur ganz wenig in gerader Linie ansteigt, steigt es in Gemischen mit Immuserum mit steigender Serumkonz. in einer hyperbelähnlichen Kurve zu deutlich alkal. Rk. Die in Salzlsg. aufgeschwemmten Bakterien verhalten sich wie das Anion eines Salzes einer starken Base und einer schwachen Säure und reagieren mit den offenbar positiv geladenen Immunkörpern. — Auch die LANGESCHE Goldsolrk. geht mit entsprechender Alkalinisierung einher. (Journ. of infect. dis. 30. 651—57. 658—63. 1922. Chicago, St. Luke's Hosp.; Ber. ges. Physiol. 15. 144—45. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

**Edwin F. Hirsch und J. Lisle Williams**, *Wasserstoffionenstudien*. V. *Reaktionsänderungen des Blutes bei experimentellen Infektionen*. (III. u. IV. vgl. HIRSCH, vorst. Ref.) Bei infizierten Kaninchen nahm die Alkalinität des Blutes entsprechend der Schwere der Erkrankung, manchmal bis zu schwach saurer Rk., unter Herab-

setzung des CO<sub>2</sub>-Bindungsvermögens, ab. (Journ. of infect. dis. 30. 664—65. 1922. Chicago, St. Luke's Hosp.; Ber. ges. Physiol. 15. 145. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

**Roscoe B. Hyde und Glennie E. Bailey**, *Über die Bildung von Hämolytinen und Hämagglutininen beim Haushuhn*. (Vgl. HYDE, Amer. Journ. of Hyg. 1. 358. C. 1922. I. 71.) N. Hühnerserum löst und agglutiniert die Blutkörperchen vieler Tierarten mit einem thermostabilen und einem thermolabilen Faktor. Nach der Inaktivierung läßt es sich durch frisches Hühnerserum, nicht aber durch andere Komplemente reaktivieren. Immunisatorische Steigerung der Lysine durch Vorbehandlung mit Erythrocyten gelingt im allgemeinen nicht. (Amer. Journ. of Hyg. 2. 246—53. 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 149. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Carl L. A. Schmidt und D. E. Dement**, *Die antigenen Eigenschaften des Globulins der roten Blutkörperchen*. Behandlung von Kaninchen mit nach dem CO<sub>2</sub>-Verf. gewonnenen Globulinen aus in W. l. Bestandteilen der Erythrocyten von Schaf, Schwein und Meerschweinchen führte zur B. hochwertiger Hämolytine und Agglutinine. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 345—48. 1922. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 15. 148. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Rigney d'Aunoy**, *Antikörperproduktion nach intratrachealer Injektion von Antigen*. Für B. von Agglutininen, Präcipitinen und Lysinen erwies sich die intratracheale Injektion im allgemeinen ebenso wirksam wie intravenöse, weit besser als intraperitoneale. Nur bei Anwendung von Erythrocyten ist das intratracheale Verf. dem intravenösen zeitlich unterlegen. (Journ. of infect. dis. 30. 347—56. 1922. New Orleans, Tulane Univ.; Charity Hosp.; Ber. ges. Physiol. 15. 319. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

**W. P. Larson, E. N. Nelson und Pu Yung Chang**, *Die Agglutinationsreaktion in der Tuberkulosedagnostik*. Brauchbares Antigen wurde erhalten, indem Tuberkelbacillen CO<sub>2</sub> unter hohem, dann plötzlich erniedrigtem Druck ausgesetzt wurden, wodurch unter Zertrümmerung der Bacillen eine homogene Emulsion entsteht, die durch Kresol dauernd brauchbar erhalten werden kann. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 359—60. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 15. 151. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

**Morley D. Mc Neal und Charles J. Eldridge**, *Das Vorkommen von Ameisensäure im Harn von Säuglingen und anderen Kindern*. In allen Proben wurde, auch nach vorheriger Extraktion mit Ä., nach AUFENRIETHS Verf. Ameisensäure gefunden. (Amer. Journ. of dis. of childr. 23. 419—22. 1922. Chicago, Childrens Mem. Hosp. Rochester, MAYO clin.; Ber. ges. Physiol. 15. 103. Ref. RIESSE.) SP.

**Arthur F. Sladden**, *Einige Beobachtungen über die Diastasereaktion des Urins*. Bei Nephritis sind die Werte gewöhnlich, aber (besonders bei Pyelonephritis) nicht immer schwach, nicht bei allen Formen der Pankreaserkrankung hoch. (Lancet 203. 68—69. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 103. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

**A. Aggazzotti**, *Viscositätsänderungen des gemischten Speichels nach seiner Sekretion in Verbindung mit dem Fadenziehungsvermögen und der Oberflächenspannung*. Oberflächenspannung, Viscosität und Fadenziehungsvermögen des Speichels ändern sich schon wenige Min. nach der Sekretion, die letzte Eigenschaft bis zum völligen Verschwinden. Gleichzeitig nimmt die Fähigkeit des Mucins, durch Essigsäure zu coagulieren, zu. (Arch. di fisiol. 20. 3—15. 1922. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 74. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

**Shungo Osato**, *Beiträge zum Studium der Lymphe*. V. Mitteilung. *Über den Mechanismus der Lymphbildung*. (IV. vgl. Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 514; C. 1922. III. 943.) Lymphagoga I. Ordnung verursachen erhöhte Durchlässigkeit der Gefäßwand, dadurch Leukopenie und Lymphvermehrung, der Lymphfluß nach Lymphagogen II. Ordnung ist physikalisch bedingt, der nach *Pilocarpin* u. anderen

Einflüssen durch erhöhte Organtätigkeit. Bei der physiologischen Lymphbildung spielen alle Faktoren eine Rolle. (Tôhoku Journ. of exp. med. 3. 1—16. 1922. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 87. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

L. Stern und R. Gautier, *Untersuchungen über die Cerebrospinalflüssigkeit. II. Die Beziehungen zwischen der Cerebrospinalflüssigkeit und den nervösen Elementen der Hirnrückenmarksachse.* Nicht alle in den Kreislauf eingeführten Substanzen sind im Nervengewebe nachweisbar, zwischen dem Eindringungsvermögen in dieses und in den Liquor besteht enger Parallelismus, ferner ein solcher zwischen Eindringen in den Liquor und dem toxischen Effekt. Verschiedene Empfindlichkeit verschiedener Tierarten ist zurückzuführen auf das Verh. der „Barrière hématoencéphalique“, die das Nervengewebe aber nicht vor in den Liquor eingeführten Stoffen schützen kann. Nach Ansicht der Vf. ermöglicht der Liquor auch die Ernährung des Zentralnervensystems. (Arch. internat. de physiol. 17. 391—448. 1922. Genf, Physiol. Lab. d. Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 101. Ref. DE CRINIS.) SPIEGEL.

M. Loeper und J. Baumann, *Pepsinsekretion und Pepsinurie.* (Vgl. Vf. und DEBRAY, C. r. soc. de biologie 86. 731; C. 1922. III. 743.) In nüchternem Zustande ist bei Ulcus ventriculi und Hypersekretion der Pepsingehalt im Magen, Serum und Harn stets erhöht. Auf Grund von zuweilen vorhandenen Diskrepanzen zwischen Gehalt im Magen u. dem im Blute und den dabei auftretenden Erscheinungen wird neben der äußeren noch eine *innere Sekretion des Magens* angenommen, die blutdruckhemmend, peristaltikerregend und vagotonisch wirkt. (Presse méd. 30. 529—30. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 76. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

## 6. Agrikulturchemie.

Th. Pfeiffer, *Die stickstoffhaltigen Verbindungen nichteiweißartiger Natur im Futter.* Vf. gelangt zum selben Ergebnis wie HANSEN (vgl. Landw. Jahrb. 57. 141; C. 1922. III. 687), der bei einem Fütterungsverss. mit Milchkühen beobachtete, daß bei einem teilweisen Ersatz des Futtereiweißes durch Harnstoff die Lebensgewichtveränderungen der Tiere sich vergleichsweise ungünstig gestalteten. Er fand bei 21tägigen Fütterungsverss. an Milchkühen während der Perioden des Eiweißersatzes durch Harnstoff eine durchschnittliche Minderwrkg. des Harnstoffs auf das Lebendgewicht von  $0,59 \pm 0,088$  kg pro Tag und Tier. Hierbei wurde auch eine geringe Herabsetzung des Milchertrages beobachtet. Theoretisch sollen 100 kg Harnstoff unter Hinzutritt der erforderlichen Kohlenstoffhydrate 291,6 kg Eiweiß ersetzen können. Nach den Berechnungen des Vfs. waren aber bei seinen Verss. nur 63% der berechneten Wrkg. ausgelöst worden. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß der auf Eiweiß entfallende Stärkewert ebenfalls einen Verlust von 37% Stärkewert erleidet. Auf Grund der an die Ergebnisse seiner Verss. sich anschließenden Berechnungen folgert Vf., daß eine reichliche Düngung mit N in Form von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und auch von  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  zur Erzielung gehaltreicherer und größerer Futtermengen mehr zu empfehlen ist als die Verfütterung des Harnstoffs an Tiere. (Landw. Ztg. 71. 313—24. 1/9. u. 15/9. [Juli] 1922. Kassel.) BERJU.

Richardson und Brinkmann, *Milchfütterungsversuche mit Harnstoff.* Drei Verss. mit Milchkühen zeigten übereinstimmend, daß bei eiweißarmer Ration eine Zulage von Harnstoff die relative Milch- und Fettleistung in um so höherem Maße günstig beeinflussen kann, je mehr der Eiweißgehalt der Ration hinter der Norm zurückbleibt. Nennenswerte Schwankungen im Lebendgewicht konnten im Zusammenhang mit den verschiedenen Zulagen nicht festgestellt werden. Das Lebendgewicht stieg im großen und ganzen entsprechend dem Fortschreiten der Laktation. (Landw. Ztg. 71. 325—334. 1/9. u. 15/9. 1922. Bonn u. Dikopshof.) BERJU.