

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Karl Boresch, *Friedrich Czapek*. Biographie des 1868 geborenen, 1921 verstorbenen Pflanzenphysiologen, zuletzt Direktor des botanischen Universitätsinstitutes in Leipzig. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. Generalvers.-Heft 97—114. 24/8. 1922.) SPIEGEL.

Georg Urdang, *Hermann Schelenz* †. Nachruf auf den bekannten Vf. der „Geschichte des Pharmazie“ und zahlreicher anderer fachhistorischer und wissenschaftlicher Abhandlungen, geboren 9/4. 1848, gestorben 28/9. 1922. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 225—28. Okt. 1922. Berlin.) DIETZE.

Bror Gustaver, *Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsproblems. Die Sorption von Dämpfen durch Kohle*. I. Die Adsorption. Vf. will an Stelle der Ausdrücke *Adsorption*, *adsorbieren* und *Adsorbens* die hypothesenfreien Ausdrücke *Sorption*, *sorbieren* und *Sorbens* anwenden. Der zu sorbierende Stoff soll *Sorbend*, der bereits sorbierte *Sorbat* heißen. Als Ausdruck für die Sorptionsgeschwindigkeit in Lsgg. modifiziert Vf. die Formel von LAGERGREN (vgl. *Bihang Kgl. Svenska Vetenskaps Akad. Handl.* 24. [II] Nr. 4) unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Druck oder Konz. während der fortschreitenden Sorption sinken, folgendermaßen:

$$k = \frac{1}{t(a - x_{\infty})} \cdot \left(\log \frac{a - x}{x_{\infty} - x} - \log \frac{a}{x_{\infty}} \right).$$
 a ist die zu Anfang in der Lsgg. befindliche, x_{∞} die maximale und x die bis zu einem beliebigen Augenblick aufgenommene Menge. Für die Aufnahmegeschwindigkeit bei der Sorption von Gasen gilt die entsprechende Formel: $k = \frac{1}{t \cdot p_0} \left(\log \frac{p}{p - p_{\infty}} - \log \frac{p}{p_0 - p_{\infty}} \right).$

Es bedeutet p_0 den Druck zu Anfang der Sorption ($t = 0$) und p_{∞} den Gleichgewichtsdruck. Vf. erörtert die sogenannte *negative Sorption*, die ihren Ausdruck durch eine Konzentrationserhöhung des gel. Stoffes in Ggw. gewisser Sorbentien findet, und hält sie für eine Folge der gleichzeitigen und relativ stärkeren Adsorption des Lösungsm. Die VON LANGMUIR (vgl. *Journ. Americ. Chem. Soc.* 40. 1361; C. 1919. I. 900) entwickelte Theorie, welche sorbierende Affinitätskräfte der symmetrisch auf der Oberfläche angeordneten Atomgruppen unter Inanspruchnahme von Nebervalenzen der sorbierten Atome oder Moleküle annimmt, wird durch Vers. bestätigt. Die Folgerung LANGMUIRS, daß die sorbierte Schicht von einfach molekularer Dicke ist, wird durch alle erörterten experimentellen Resultate bestätigt.

II. Die Sorption von Dämpfen durch Kohle. Vf. diskutiert zahlreiche Arbeiten und daraus entwickelte Theorien über die Sorption von Dämpfen durch Kohle, besonders *Troutons Sorptionsregel* (vgl. *Proc. Royal Soc. London Serie A.* 77. 292; C. 1906. I. 1477) u. stellt fest, daß reinste MERCKsche *Tierkohle* sorbierte Gase intensiv festhält und beim Erhitzen auf 400° nur 20—25% ihres Feuchtigkeitsgehaltes bzw. 30—35% der total sorbierten Gasmenge abgibt. Die Sorptionsvers. wurden in einem von ZSIGMONDY beschriebenen App. ausgeführt (vgl. ZSIGMONDY, BACHMANN u. STEVENSON, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch.* 75. 189; C. 1912. II. 320). Vf. studiert zunächst in 154 Vers. die Sorption von Wasserdampf durch Tierkohle verschiedener Vorbehandlung bei 20°, 25°, 30° und 35° und stellt die zugehörigen Isothermen auf. Unter ähnlichen Bedingungen werden die Sorptionsisothermen für A. (139 Vers.) und *Essigsäure* (118 Vers.) erhalten. Die Sorptionsisothermen ver-

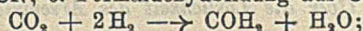
laufen erst gerade (W.) oder konkav zur Druckachse (A., Essigsäure), machen dann eine ausgeprägte Krümmung (dieser Punkt wird mit 0 bezeichnet), um nunmehr steil anzusteigen und entweder konvex zur Druckachse zu verlaufen (W.) oder unter Beschreibung einer keilförmigen Spitze sich auswärts nach der genannten Achse zuzuwenden, um schließlich in eine Parallele zu derselben überzugehen. Der erste Teil der Kurve bis 0 (Krümmung oder Keilspitze) entspricht einem reversiblen Vorgang, während von 0 ab die Kurven, je nachdem das Gleichgewicht von oben oder von unten erreicht wird, parallel und bei verschiedenem Druck verlaufen, also eine ausgesprochene Hysteresis zeigen. Das Gleichgewicht von unten stellt sich viel schneller als von oben ein. Vf. führt die beschriebenen Sorptionserscheinungen auf eigentliche Adsorption, d. h. Bedeckung mit einem einfachen Molekellager (bis 0) und darauffolgende Kondensation von Fl. in den Poren der Kohle zurück. Die Hysteresis wird nach ZIGMONDY durch verschiedene Krümmung der Menisken bei Sorption u. Desorption erklärt. Es findet bei der Sorption langsame Benetzung der Kohlenwände infolge Lufteinschluß und daher langsame Gleichgewichtseinstellung statt. Weiterhin wird die *Struktur der Kohle* diskutiert, und die Capillarradien werden mittels der von ANDERSON (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 88. 191; C. 1914. II. 815) aufgestellten Formel berechnet. A- u. Essigsäuredampf werden stets durch gleichwertige Capillaren, und zwar 75% bei sehr niedrigem Druck also in sehr engen Capillaren ($r < 6,2 \cdot 10^{-8}$ cm) aufgenommen, wodurch auf sehr feine Struktur der Kohle zu schließen ist. Bei W. sind die Capillarradien größer, während das maximal aufgenommene Vol. kleiner ist. Als Grund wird die schwerere Befeuchtung der Kohle durch W. angegeben. Die *Troutonsche Sorptionsregel* erweist sich nur annähernd als richtig. Das aufgenommene Volumen (nicht die Masse!) ist unabhängig von der Temperatur und nur eine Funktion des relativen Druckes. Die für die Sorption zugängliche Kohleoberfläche wird mittels der experimentell gefundenen Werte für das Hohlraumvol. und der Capillarradien auf ca. 600 qm für 1 g Kohle berechnet. Die gesamte innere Oberfläche beträgt mehr als 3000 qm pro g. Die maximale echt adsorbierbare Menge — also bevor Kondensation eintritt — ist in keinem Fall größer, als daß die freie Kohleoberfläche von 600 qm sich mit einem einfach molekularen Lager bedeckt. Die Theorie LANGMUIRS ist also bestätigt. (Kolloidchem. Beihefte 15. 185—343. 1/6. 1922. [6/12. 1921.] Stockholm, Hochschule.) LINDNER.

J. N. Brønsted, *Über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit und der Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten von Salzen*. Vf. entwickelt Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäts- und osmotischen Koeffizienten. So ergibt sich, daß bei linear verlaufender Lösungswärme sich mit steigender Temp. der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten doppelt so stark ändert wie der osmotische Koeffizient. Auch für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit w. Salze in reinem W. und in Lsgg. von Salzen werden Formeln aufgestellt und an Croceonitrat, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_4]\text{NO}_3$, experimentell verifiziert. (Ztschr. f. physik. Ch. 100. 139—50. 17/3. 1922. [Dez. 1921] Kopenhagen, Techn. Hochschule.) GÜNTHER.

Richard Hamer, *Die Wirkung der Temperaturänderungen auf die Viscosität von Gummikolloiden*. Die Viscositäten von kolloidalen Lsgg. verschiedener Gummiarten werden bei 30° untersucht, nachdem sie einem Temperaturwechsel (Abkühlung der Lsg. auf 6° oder Gefrierlassen bei 0° und —190° mit fl. Luft und Erhitzung auf 60°) unterzogen wurden. Erhöhung der Temp. vermindert, Erniedrigung der Temp. vergrößert etwas die Viscosität. Dieses Ergebnis ist durch eine Konzentrationsänderung der kolloidalen Lsg. bedingt, wahrscheinlich durch Polymerisation der Gummimoleküle, die aber instabil sind und zerfallen, bis Gleichgewicht

wieder hergestellt ist. (Physical Review [2] 19. 552. 1922; Physikal. Ber. 3. 930. Ref. RONA.) PFLÜCKE.

C. Montemartini, *Chemische Reaktionen, hervorgerufen durch den Kranzeffekt in von Gleichströmen durchflossenen Kreisen*. Vf. schickt den von einem Transformator erzeugten und von einem Kommutator gleichgerichteten Strom über ein Spinterometer durch ein Kupferrohr von 30 mm Durchmesser, das an einer Stelle durch einen dünnen, von einem Glasrohr eingeschlossenen Draht unterbrochen wird. — Ein Strom von 5–6 Milliampère und 185000 Volt, der die Temp. selbst nach 2 Stdn. auf wenig über 1° erhöhte, rief zwischen den in der Glasröhre eingeschlossenen Gasen folgende Rkk. hervor: 1. Ozonbildung aus Luft; 2. Zers. von CO₂ nach der Gleichung $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$; 3. NH₃-Synthese; 4. Rk. zwischen CO und H₂O: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; 5. Blausäurebildung aus Acetylen und N₂: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{HCN}$; 6. Formaldehydbildung aus CO₂ und H₂:



7. Benzoesäurebildung aus Benzoldampf und CO₂: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; 8. Zers. von H₂S: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$; 9. B. von H₂S bei 8°; 10. Zers. von SbH₃: $2\text{SbH}_3 \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2$; 11. B. von SbH₃ bei 10°. (Gazz. chim. ital. 52. II. 96–97. August [Juli] 1922. Turin, Kgl. Polytechn.; Lab. der auf Baumaterial. angew. Chem.) DEHN.

Mitsuru Satô, *Über die Natur der Restladung bestimmter Dielektrica, die in einem stark elektrischen Felde erstarrten*. Untersucht wurde Carnaubawachs, Harz und eine Mischung von beiden. Nach Beschreibung der Versuchsanordnung faßt der Vf. das Ergebnis folgendermaßen zusammen: Die Restladung kann positiv oder negativ sein und hängt von der Erstarrungsart, sowie von der Richtung des elektrischen Feldes ab. Die dauernde Ladung wird durch Ionen verursacht, die beim Erstarren des Waxes die Ladung festhalten. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [1] 11. 159–72. Juni 1922.) KNOOPS.

J. O. Perrine, *Eine spektrographische Untersuchung der ultravioletten Fluoreszenzregung durch Röntgenstrahlen*. Die Unters. ergab bei den Chloriden der Alkalien teilweise sehr intensive ultraviolette Fluoreszenzbanden, die photoelektrisch photometriert wurden. (Physical Review [2] 19. 538–39; Physikal. Ber. 3. 1010. Ref. H. SCHMIDT.) PFLÜCKE.

Yositosi Endo, *Eine Quantentheorie bei der Wärmeleitfähigkeit in nicht metallischen Krystallen*. Vf. vergleicht die beobachteten Werte von λ' und λ , sowie $\frac{\lambda'}{\lambda}$ bei verschiedenen Krystallen (NaCl, KCl, KBr, AgCl, NH₄Cl) mit dem errechneten Wert von $\sqrt{\frac{m'}{m}}$ (Cal.) und findet eine gute Übereinstimmung. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [1] 11. 183–93. Juni 1922.) KNOOPS.

B. Anorganische Chemie.

S. B., *Bemerkungen über einige Abkömmlinge des Schwefels*. Zusammenfassende Erörterung an Hand des Schrifttums und der Patentschriften des SO₂ hinsichtlich Konst., Konstanten und Herst., der Sulfit, Disulfit und Metallsulfit der Alkalien, der Best. des SO₂ in freiem und gebundenem Zustande, der Oxyde und Oxazide des S, der Polythionsäure, Hydrosulfit und der Formosulfoxylate. (Rev. des produits chim. 25. 547–50. 31/8. 589–92. 15/9. 1922.) RÜHLE.

Také Soné, *Über die magnetische Suszeptibilität der sechs Stickstoffoxyde*. Untersucht wurde in Raumtemp. bei einer Polentfernung von 1,15 cm, 4 Amp., entsprechend einer maximalen Feldstärke von 14000, NO gasförmig, N₂O fl. u. N₂O₂ fest. Bei 8 Amp., entsprechend einer Feldstärke von 20600, N₂O gasförmig, N₂O₂

und N_2O_3 fl. Bei niedrigen und höheren Temp. und einer Polentfernung von 4,40 cm. 8 Amp. entsprechend einer Feldstärke von 4920, N_2O_4 u. N_2O_5 fl., sowie NO_2 gasförmig. Nach Beschreibung der Versuchsmethode, sowie der Versuchsaapp. gibt der Vf. als die spezifische Suszeptibilität U , u. die Mol. Suszeptibilität U_m an:

	Paramagnetisch			Diamagnetisch				
	gasförmig			gasförmig		fl.		fest
	O_2	NO	NO_2	N_2	N_2O	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
$U \cdot 10^6$	104,1	48,8	4,5	-0,27	-0,43	-0,21	-0,28	-0,33
$U_m \cdot 10^6$	3331,2	1464,0	207,0	-7,6	-18,9	-16,0	-25,8	-35,6

(The science reports of the Tôhoku imp. univ. [1] 11. 139—57. Juni [29/1.] 1922.)

KNOOPS.

W. D. Treadwell, *Über die Löslichkeit des Arsenchlorids in konzentrierter Salzsäure bei 100°*. Ausgehend vom HENRY'schen Gesetz $-\frac{dx}{dV} = k \frac{X_0 - X}{V_0}$

[V das Vol. der eingeleiteten HCl , V_0 das Vol. der Lsg. mit der Menge X_0 $AsCl_3$, X die fortgeführte Menge $AsCl_3$, k der Löslichkeitskoeffizient], berechnet Vf. die HCl -Menge, die mindestens notwendig ist, um die gegebene Menge (X_0) $AsCl_3$ aus konz. HCl bei 100° zu vertreiben, u. erhält $V = \frac{V_0}{k} \cdot 2,303 \log \frac{X_0}{X_0 - X}$.

Mit Ch. Mussler benutzte Vf. 0,0633 g $AsCl_3$ in 25 ccm Lsg., fing das bei 100° ausgetriebene $AsCl_3$ zusammen mit HCl in 4-n. KOH auf, titrierte diese mit n. HCl zurück und bestimmte nach Zusatz von Bicarbonat das Arsenit jodometrisch, während dem angewandten $AsCl_3$ 33,20 ccm 0,02-n. J -Lsg. entsprechen. Er erhält $k = V_0 \cdot K = 0,0233$. Daraus berechnet sich das minimale Vol. HCl , das zur Verflüchtigung des $AsCl_3$ bis auf 1% aus 100 ccm Lsg. erforderlich ist, zu

$$V = \frac{100}{0,0233} \cdot 2,303 \cdot 2 = 19,8 \text{ l } HCl, \text{ während zur Verflüchtigung bis auf } 1\%$$

$$V = \frac{100}{0,0233} \cdot 2,303 \cdot 3 = 29,7 \text{ l } HCl \text{ erforderlich sind. Aus dem Dampfdruck des}$$

reinen $AsCl_3$ $\log p = 7,5183 - \frac{1720}{241,2 + t}$ (vgl. BAXTER, BEZZENBERGER u. WILSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1386; C. 1920. III. 882) ergibt sich die Gaskonz.

$$\frac{181,3}{22,4(1 + \alpha t)} \cdot \frac{300}{760} = 2,34 \text{ g } AsCl_3 \text{ im l und daraus die Konz. der gesätt. } HCl\text{-}$$

$$\text{sauren Lsg. bei } 100^\circ \text{ zu } \frac{2,34}{0,0233} = 100,3 \text{ g } AsCl_3 \text{ im l. (Helv. chim. Acta 5. 818}$$

bis 821. 2/10. [5/9.] 1922. Zürich, Analyt.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.)

DEHN.

Robert Flusin, *Die Monoxyde und die Oxy-carbide des Siliciums*. „Monox“ und „Fibrox“. 1. Siliciummonoxyd oder „Monox“. Es wird gebildet bei der Temp. des elektrischen Ofens (etwa 1800°) durch Red. von SiO_2 mit Si , C oder SiC nach: $SiO_2 + Si = 2SiO$, bzgl. $SiO_2 + C = SiO + CO$, bzgl. $SiO_2 + SiC = SiO + Si + CO$. Es bildet braune Dämpfe, die in einem inerten Gase schnell kondensiert werden müssen zu einem braunrötlichen, leicht zu sammelnden Pulver, weil sonst die Dissoziation nach $2SiO = SiO_2 + Si$ eintritt; ganz ist diese Dissoziation überhaupt nicht zu vermeiden. D. des Pulvers ist 2,24; l. in w. $NaOH$ und KOH unter B. von H und Alkalisilicat. HF zers. es; mit Bleiglätte oder einem Peroxyd gemischt und entzündet, verbrennt es lebhaft unter Wärmeabgabe. Monox ist ein gutes Wärmeschutz- (thermische Ohms 2500) und elektrisches Isolierungsmittel. — 2. Oxy-carbide des Siliciums „Fibrox“. Die Zus. ist nicht genau bekannt;

der Gehalt von C schwankt zwischen 6 und 21%. Das „Fibrox“ ist eine faserige, weiche elastische blaugelbliche M., D. 1,84, nicht hygroskopisch; an der Luft oxydiert es sich langsam zu SiO_2 ; verhältnismäßig guter Leiter für Elektrizität. Dagegen ausgezeichnetes Wärmeschutzmittel (4200 thermische Ohms). (Ind. chimique 9. 391—94. Sept. 1922. Grenoble.) RÜHLE.

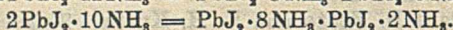
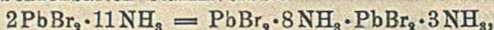
F. L. Mohler, Paul D. Foote und E. H. Kurth, *Weitere Versuche über die kritischen Potentiale in Wasserstoff*. In der n. Anordnung für Elektronenstoßunterss. wurden Parallelverss. durchgeführt, bei denen als Elektronenquelle die lichtelektrische Auslösung an einer Oberfläche von KH bzw. eine Glühelktronenemission benutzt wird. Dis Verss. ergaben für H_2 unelastische Zusammenstöße bei 10,5 und bei 11,8 Volt. Ferner die Möglichkeit eines weiteren unelastischen Zusammenstoßes bei 22,3 Volt und eine Ionisierungsspannung des H_2 -Moleküls zwischen 15,5 und 16 Volt. (Physical Review [2] 19. 414—15. 1922; Physikal. Ber. 3. 1039. Ref. FRANCK.) PFLÜCKE.

M. v. Glasenapp, *Über die Krystallisationsenergie des Calciumsulfatdihydrates und „regenerierten“ Gipssteins*. Für die vollkommene Umwandlung des Hemihydrates in Dihydrat wird nur wenig mehr W. als die theoretisch nötige Menge gebraucht. Eine Folge des vermehrten Krystallisationsdruckes beim regenerierten Gips ist dessen mehr blättriges Gefüge im Gegensatz zu dem feinstrahligen des gewöhnlichen Gipsgusses; ferner weist der regenerierte Gips gegenüber dem natürlichen eine merklich gesteigerte Härte auf. (Zement 11. 365—67. 10/8. 1922. Riga, Lettl. Hochsch.) WECKE.

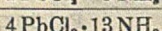
Olaf Anderson, *Physikalische Chemie der feuerfesten Oxyde. Übersicht über neuere Präzisionsuntersuchungen*. Die zuverlässigsten Ergebnisse neuerer Unterss. über feuerfeste Oxyde, die zumeist in dem geophysikalischen Laboratorium des CARNEGIE Instituts in Washington ausgeführt worden sind, werden in 3 Tabellen zusammengestellt, von denen die erste die Eigenschaften der Oxyde CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , die zweite diejenigen ihrer Verb. und die dritte die Daten zur Festlegung der invarianten Punkte derjenigen zusammengesetzten Systeme enthält, die eingehend ausgearbeitet worden sind. (Norweg. geologische Unterss. No. 101. 54 S. Veröffentlichungen des staatlichen Rohstoffkomitees No. 1. Christiania; Sep. v. Vf.) BÖTTGER.

Wilhelm Biltz nach Verss. von Wilhelm Fischer, *Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre*. XVII. *Über die Ammoniakate der Bleihalogenide. Stammverbindungen und Mischverbindungen*. (XVI. vgl. HÜTTIG, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 31; C. 1922. III. 956.) Außer den bisher bekannten Verb. zwischen NH_3 und PbCl_2 , PbBr_2 und PbJ_2 : $\text{PbCl}_2 \cdot 1,5\text{NH}_3$, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{PbJ}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ wurden durch systematischen Abbau noch die folgenden Verb. als Bodenkörper konstanter Zus. gefunden: $\text{PbCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$; $\text{PbCl}_2 \cdot 3,25\text{NH}_3$; $\text{PbBr}_2 \cdot 1\text{NH}_3$; $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PbBr}_2 \cdot 5,5\text{NH}_3$; $\text{PbJ}_2 \cdot 0,5\text{NH}_3$; $\text{PbJ}_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Das von EPHRAIM (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 196; C. 1913. II. 202) beschriebene $\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ wurde nicht erhalten; die von EPHRAIM angegebenen NH_3 -Drucke kamen einem Pentamminbleijodid zu. Als Ausgangsstoffe dienten die gefällten und bei 100—120° getrockneten Halogensalze. Neu war die für die niederen Ammoniakate des PbCl_2 charakteristische Unterschreitung der Druckgrenzen. EPHRAIM führte die Unregelmäßigkeiten auf die B. fester übersättigter Lsgg. zurück. Die Horizontalstücke der Isothermen lassen diese Deutung als nicht sehr wahrscheinlich erscheinen. Möglicherweise umhüllt das niedere Ammin bei Beginn des Abbaues die Oberfläche des höheren vollständig, so daß der Druck nicht eher zur Geltung kommt, bis die Hülle gesprengt ist. Auch bei den übrigen Bleihalogeniden wurden die Unterschreitungserscheinungen beobachtet. — In einer Tabelle sind die berechneten Dissoziationswärmen und die aus den Beobachtungen abgeleiteten Dissoziationstemp. beim NH_3 -

Druck von 100 mm wiedergegeben. — In der Bromid- und Jodidreihe erklären sich die unwahrscheinlichen Molekülzahlen 5,5 und 5 durch Summation der Molekülzahlen der Nachbarverb. Moleküle fragwürdiger Zus. erweisen sich als *Mischverbindungen* der benachbarten Stammverb.:



Der Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 3\frac{1}{2}\text{NH}_3$ oder $4\text{PbCl}_2 \cdot 13\text{NH}_3$ sind benachbart die Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Dieser letzteren ist aber, wie aus den Tensionskurven hervorgeht, energetisch aufs nächste zugesellt das mindestens Doppelmoleküle: $2\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ bildende Sesquiammin. Die Addition



ergibt nebenstehendes Bild. Es liegt nahe, auch die Verb.

$2\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ u. $2\text{PbJ}_2 \cdot 1\text{NH}_3$ als Mischverb. des benach-

barten Diammins und Monamins, bezw. des benachbarten

Monamins und NH_3 freien PbJ_2 zu deuten. Sehr wahr-

scheinlich werden sich auch die auffälligen Cupriverb.

$3\text{CuHg}_2 \cdot 10\text{NH}_3$ grundsätzlich als Mischverb. erweisen. Trägt man die Mischverb. der *Bleihalogenidammoniakate* in die Tafel der Valenzisobaren ein, so zeigt sich, daß die Verb. $\text{PbCl}_2 \cdot 3,25\text{NH}_3$, $\text{PbCl}_2 \cdot 1,5\text{NH}_3$ u. $\text{PbJ}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ auch energetisch abseits stehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 230—47. 27/10. [4/7.] 1922. Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

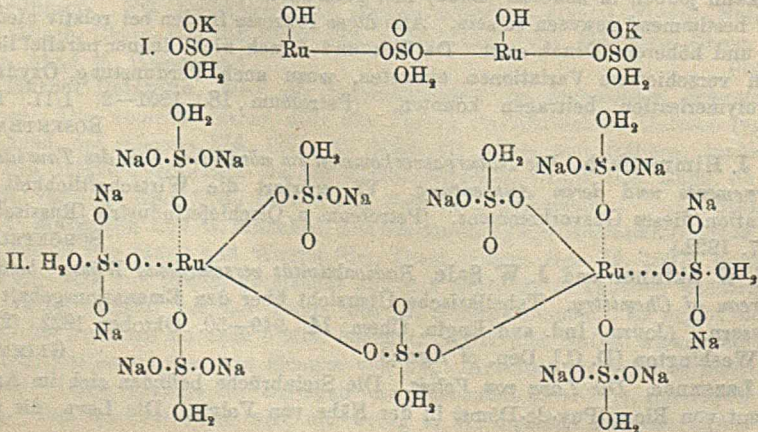
Arthur W. Gray, *Die Ursachen der Reaktionsausdehnungen in Amalgamen*. (Vgl. auch Physical Review [2] 18. 108; C. 1922. III. 816.) Das erste Minimum der n. Ausdehnungskurve der Amalgame tritt ein, wenn die Geschwindigkeit der durch Krystallisation der Verb. Ag_3Hg_4 bewirkten Ausdehnung gerade die Geschwindigkeit der Kontraktion kompensiert, die von der B. neuer Teile dieser Verb. herührt. Der nach dem Maximum erfolgende langsame Abfall und der darauf einsetzende noch langsamere Wiederanstieg ist dadurch verursacht, daß freies Hg allmählich in die Verb. diffundiert, worauf eine weitere Krystallisation erfolgt. Diese kann längere Zeit nach dem Beginn der Härtung des Amalgams andauern. (Physical Review [2] 19. 405—6. 1922; Physikal. Ber. 3. 1044. Ref. BERNDT.) PFL.

F. H. Loring, *Isotope des Zinns*. Vf. erörtert die von ASTON (Nature, vom 24/6. 1922) gemachte merkwürdige Beobachtung, daß die Masse der Zinnisotopen merklich von der Ganzzahligkeit abzuweichen scheint, und hebt außerdem den Anteil hervor, den er selbst an der Entdeckung der Isotopen durch seine auf spekulative Grundlage beruhende Voraussage derselben gehabt hat. (Chem. News 125. 5—7. 14/7. 1922.) MEYER.

J. H. Andrew und Robert Higgins, *Korngröße und Diffusion*. Die Ergebnisse von Verss. zur Prüfung der Hypothese von SMITHELLS (Journ. Inst. Metals 27. 107; C. 1922. III. 818) werden an Hand von Schlibbildern mitgeteilt und erörtert. (Metal Ind. [London] 21. 368—71. 20/10. 1922.) DITZ.

Heinrich Remy, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*. II. *Alkali-Rutheniumdoppelsulfite*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 229; C. 1921. I. 561.) Vf. hat die Prodd. der Einw. von Alkalisulfiten auf RuCl_4 untersucht. Zur Best. des W. wurden die Präparate in Porzellanschiffchen im O_2 -Strom auf schwache Rotglut erhitzt und das W. in einem CaCl_2 -Röhrchen aufgefangen und auch die Gewichtszunahme des Röhrchens bei blindem Vers. bestimmt. Um gleiche Bedingungen für die Oxydation der im O_2 enthaltenen Spuren H_2 zu schaffen, wurde ein Platinstern in dem Glasrohr auf helle Glut erhitzt. Zum Zurückhalten der Oxyde des S diente Bleisuperoxydmennige. Um Fehler von zum Waschen verwendetem A. zu kontrollieren, wurden zwei Natronkalkapp. angeschaltet. — Bei der *Best. des Alkalis* wurde die Substanz zur Vermeidung der Verflüchtigung in den vorderen Teil eines Hartglasröhrchens geschoben, dieses in das Verbrennungsrohr eingeführt und beim Er-

hitzen nicht über die Mitte des Schutzröhrchens hinausgegangen. Nach dem Erhitzen im O₂-Strom wurde in einem anderen Rohr mit H₂ reduziert, der Inhalt des Schiffchens in ein Becherglas gespült, Schiffchen u. Schutzrohr gut gewaschen, Ru abfiltriert, zur Trockne verdampft, mit W. aufgenommen, filtriert, mit H₂SO₄ versetzt, eingedampft, mit (NH₄)₂CO₃ abgeraucht und gewogen. — Ru wurde getrennt vom Filter im Rosetiegel verascht, da Filter, die Ru-Metall enthalten, äußerst schwer verbrennen, und nach Red. in H₂ gewogen. — Die an Ru gebundene SO₂ ließ sich in O₂-Strom nicht quantitativ abspalten. S wurde nach dem Verf. von MIOIATI u. TAGIURI (Gazz. chim. ital. 30. II. 520; C. 1901. I. 1137) mit Natriumhypobromit bestimmt. Bei den Sulfiten, die sich vom Ru“ ableiten, tritt eine Verunreinigung des BaSO₄ mit Ru ein. Vf. gibt eine mathematische Ableitung, die die schätzungsweise Best. der Verunreinigung gestattet. Der Betrag der Verunreinigung ist nur von der angewandten Substanzmenge und dem Ru-Gehalt abhängig. — *Basisches Kaliumruthenisulfithydrat*, K₂SO₃, 2Ru(OH)SO₃, 3H₂O; B. durch Versetzen einer w. Lsg. von K₂SO₃ mit RuCl₄, kurzdauerndes Erhitzen auf dem Wasserbad; dunkelvioletter Nd.; wl. in W., l. in verd. Säuren; zers. mit konz. H₂SO₄ oder HCl; l. in verd. NH₄OH mit intensiver indigoblauer Farbe; mit BaCl₂ in verd. HCl in der Kälte kein Nd., beim Erwärmen violetter Nd. — *Kaliumruthenosulfithydrat*, K₂SO₃, 3RuSO₃, 6H₂O (?), durch Kochen der Mutterlauge des vorigen, dunkelgrauer Nd. — *Natriumruthenosulfitheptahydrat*, 7Na₂SO₃, 2RuSO₃, 7H₂O, B. aus einer w. Na₂SO₃-Lsg. durch Zusatz einer mit HCl versetzten Lsg. von RuO₄ und Erhitzen zum Sieden; hellgrünblauer Nd., l. in verd. HCl mit blauer Farbe, mit BaCl₂ himmelblauer Nd., unl. in CH₃COOH, l. in verd. NH₄OH, aus der Lsg. Nd. mit AgNO₃. — *Erneahydrat*, B. beim Zugeben der Ru-Lsg. zur sd. Lsg. von Na₂SO₃, l. in verd. HCl mit schwachgrüner Farbe, mit BaCl₂ blaßgrüner Nd.; unl. in CH₃COOH und NH₄OH; l. in mit etwas CH₃COOH versetztem NH₄OH; aus dieser Lsg. mit AgNO₃ kein Nd., beim Ansäuern mit CH₃COOH Nd. Beide Salze l. in verd. HNO₃ mit blauer Farbe. — Durch mehrfaches Eindampfen einer konz. Lsg. von RuCl₄ mit konz. K₂SO₃-Lsg. wurde ein dunkelblauer Nd erhalten, der aus einem Kaliumruthenosulfitkomplexsalz, verunreinigt mit K₂SO₃, bestand. Für den aus der Mutterlauge erhaltenen Nd. stimmt zwar die Analyse auf 4RuSO₃, 3K₂SO₃, 6H₂O; es handelt sich aber wahrscheinlich auch um ein Gemenge. — Ein ähnliches Natriumruthenosulfitkomplexsalz wurde aus konz. mit HCl versetzter Lsg. von RuCl₄ mit h. gesätt. Lsg. von Na₂SO₃ erhalten. Die Werte Ru : 2Na : SO₃ geben kein einfaches, ganzzahliges Verhältnis. — Das basische Kaliumruthenisulfithydrat besitzt wahrscheinlich die Konst. I.:



Ohne Rücksicht auf die Frage nach der Zahl der ionogen gebundenen Na-Atome läßt sich die Konst. II. des Natriumruthenosulfittenhydrats wiedergeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 248—74. 27/10. [28/7.] 1922. Göttingen, Univ.) Ju.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

O. Boudouard und J. Lefranc, *Untersuchungen über Tone*. I. Die Ausgangsstoffe und ihre Zusammensetzung. Vf. beabsichtigen eine zusammenfassende Unters. über die verschiedenen in der Natur vorkommenden „Aluminiumkieselsäuren“, wie sie in der Keramik gebraucht werden. Es wurden 9 verschiedene Arten Ton und Kaolin untersucht, darunter 2 Arten China-Clay, 2 Kaoline, 3 Tone und 2 Proben Halloysit. Die Zuss. variieren stark. Außer den üblichen Komponenten wird meistens noch Eisen und Kalk angetroffen. Bei der Formelaufstellung werden erhebliche Abweichungen von der theoretischen Zus. des Kaolinitis $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ gefunden. In diesem Zusammenhang werden die Analysen von 6 verschiedenen Halloysiten diskutiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 976—82. 1/10. [28/7.] 1922.)

LINDNER.

G. Bessa, *Die Kalisalzlager Cataloniens*. Zusammenfassende Besprechung des Ortes, der Art und des Umfanges der Lager, deren Ausbeutung noch in den allerersten Anfängen liegt. (Ind. chimique 9. 337—89. Sept. 1922.)

RÜHLE.

G. W. Parmelee, *Feuerfeste Tone von Illinois*. Die Tone sind auf der Westseite des Staates, parallel dem Mississippi, und im Süden leicht zugänglich. Andererorts begleiten sie die (tiefliegende) Kohle. Es werden Prüfergebnisse verschiedener VV. angeführt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 5. 685—92. Okt. [28/2.*] 1922. Urbana [Ill.] Univ. of Illinois.)

MOYE.

H. Höfer, *Die Entstehung der Erdöle*. Die Naphthenöle sind die jüngsten, die Methanöle die ältesten Erdöle; chronologisch dazwischen liegen die Naphthmethanöle; für die Art des Öles ist die Geotektonik von der größten Bedeutung. Die Methanöle sind durch Ringsprengung aus den Naphthenölen entstanden, welche Metamorphose Vf. als *Methanisierung* bezeichnet. Sie wird durch den Faktor Zeit und durch geodynamische Vorgänge bewirkt. Die Naphthenöle wiederum sind aus den durch Zers. der Fette gebildeten Olefinen und Schmierölen (Ureröl) entstanden. Da sich die aromatischen KW-stoffe vorwiegend in den geologisch jungen Ölen vorfinden, so müssen sie schon mit den Naphthenölen oder gar im Uröl gebildet worden sein, wahrscheinlich aus Glycerin. Das Paraffin findet sich in manchen jungen Ölen in großer Menge (in Burma, Java, Ostindien bis 40 und 50%), kann jedoch in anderen (Baku) fast ganz fehlen; es scheint das Urmaterial hierfür bestimmend gewesen zu sein. Alle diese Prozesse fanden bei relativ niedriger Temp. und höherem Druck statt. Da Zeit und Druck nicht immer parallel liefen, konnten verschiedene Variationen eintreten, wozu auch Verdunstung, Oxydation und Polymerisation beitragen konnten. (Petroleum 18. 1301—2. 1/11. 1922. Wien.)

ROSENTHAL.

A. J. Himmelfarb, *Die Naturgasvorkommen im nördlichen Teil des Taurischen Gouvernements und deren Ausbeutung*. Vf. erörtert die Wirtschaftlichkeit der Exploitation dieses Gasvorkommens. (Petroleum u. Ölschieferindustrie [Russisch] 3. 182—87. 1922.)

SCHÖNFELD.

W. W. Skinner und J. W. Sale, *Radioaktivität verschiedener Wässer, bestimmt im Bureau of Chemistry*. Tabellarische Übersicht über den Emanationsgehalt von 46 Wässern. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 949—50. Oktober 1922. [26/4.*] 1921.] Washington [D. C.], Dep. of Agric.)

GRIMME.

I. Lazennec, *Die Lava von Volvic*. Die Steinbrüche befinden sich im Arrondissement von Riom (Puy-de-Dôme) in der Nähe von Volvic. Die Lava, die auch

„Stein von Volvic“ genannt wird, stammt aus dem Tertiär und ist feurigfl. Ursprungs. Die chem. Zus. ist (%): SiO_2 57,73, Al_2O_3 19,49, Fe_2O_3 8,85, CaO 4,65, MgO 1,98; mittlere D. 2,30, Druckfestigkeit 800 kg auf den qcm, F. 1800°. Die Art der Gewinnung der Lava und ihre Verwertung, z. B. in der chemischen Industrie als säurefestes Material, werden besprochen. (Ind. chimique 9. 389—91. Sept. 1922.)

RÜHLE.

D. Organische Chemie.

Hans Heinrich Schlubach und Eduard C. Goes, *Über den Mechanismus der Wurtz-Fittigschen Synthese*. III. Mitteilung über metallorganische Verbindungen. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1910; C. 1919. III. 1046.) Schüttelt man Brombenzol in Bzl. mit Na in einer Atmosphäre von trockenem CO, so erfolgt lebhaft Absorption des Gases, und bei der Aufarbeitung erhält man wie bei der Einw. von CO auf Natriumphenyl Benzophenon, Triphenylcarbinol u. Benzoesäure. Weniger deutlich ist die Gasabsorption bei der Verwendung von Äthylbromid, aber auch hier lassen sich die charakteristischen Endprodd., Diäthylketon und Triäthylcarbinol, nachweisen. Blankes Na färbt sich mit Benzylchlorid zuerst rot, was die B. von Benzylnatrium beweist. Aus diesen Ergebnissen kann man den sicheren Schluß ziehen, daß die WURTZ-FITTIGSche Synthese über die Natriumalkyle verläuft. Letztere reagieren dann mit Halogenalkyl. Diese n. Rk. wird aber stets von Nebenrk. begleitet und häufig von diesen verdrängt. Die häufig beobachtete B. ungesätt. KW-stoffe, läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Radikale intermediär frei auftreten und sich dann z. B. zu Äthylen und Bzl. disproportionieren. Die H-haltigen Radikale suchen also die Absättigung ihrer freien Valenz nicht nur, wie früher allgemein angenommen, durch Polymerisation, sondern auch durch Wanderung eines H-Atoms. Die H-Abspaltung tritt offenbar bei verschiedenen Radikalen mit sehr verschiedener Leichtigkeit ein; bei C_6H_5 u. CH_3 schwer, von C_6H_5 aufwärts mit steigender Leichtigkeit und auch bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ leicht. Der abgespaltene H wird im allgemeinen von noch ungespaltenen Radikalen aufgenommen, kann aber auch an andere leicht reduzierbare Substanzen gehen, so entsteht auch aus Natriumäthyl und Benzaldehyd Äthylen und wahrscheinlich Benzylalkohol. Diese Tendenz zur H-Abspaltung ist auch bestimmend für die Ausbeuten an n. Prodd. bei der WURTZ-FITTIGSchen Synthese. Auch für die B. der Natriumalkyle aus den Halogenalkylen ist die Zwischenbildung freier Radikale wahrscheinlich. Die oben erwähnte Disproportionierung kann also schon in dieser Phase eintreten. Auch die Natur des angewandten Lösungsm. kann Komplikation herbeiführen. Vf. bestätigen, daß die auftretenden blauen Prodd. NaCl sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2889—902. 16/9. [11/8.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

POSNER.

Marcel Delépine, *Über die Selbstoxydation der organischen Schwefelverbindungen*. Die von Vf. bisher über das Thema veröffentlichten Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1291; C. 1922. III. 1251) und frühere, insbesondere aus den Jahren 1910—1912 werden zusammengefaßt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 762—89. Aug. [2/6.] 1922. Paris, Fac. de Pharmacie.)

SIELISCH.

C. Maignon und G. Marchal, *Die Umwandlung von Natriumformiat in Oxalat*. Der zuletzt von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1507) besprochene Vorgang wird von neuem untersucht und das Ergebnis in Tabellen wiedergegeben. Die Verss. werden bei der Temp. des sd. S vorgenommen. Es ergibt sich: Die Zers. des Formiats ist nach 5 Min. beendet. KOH und NaOH wirken als Katalysatoren, letzteres optimal in Mengen von 2%. Arbeiten im Vakuum bietet keinen Vorteil. Ohne Katalysator betragen die Ausbeuten 48—57%, mit NaOH bis zu 93%. Das Reaktionsprod. wird mit wenig k. W. digeriert und das Oxalat aus W.

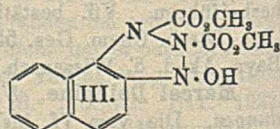
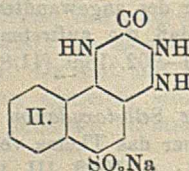
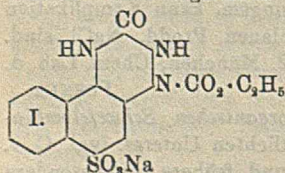
umkrystallisiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 789—96. August [31./5.] 1922.)

SIELISCH.

Robert Behrend und Wilhelm Greinert, Über die Oxydation einiger Zucker-säuren. Die Oxydation der Tetraoxyadipinsäuren kann theoretisch in verschiedener Weise verlaufen. Spaltung zwischen den C-Atomen 2 und 3 oder 4 und 5 liefert Weinsäure und Oxalsäure („Oxalsäureoxydation“), Abspaltung der C-Atome 1 und 6 liefert Weinsäure und CO_2 („Kohlensäureoxydation“). Schleimsäure liefert theoretisch durch Kohlensäureoxydation Mesoweinsäure, durch Oxalsäureoxydation d- und l-Weinsäure, die zu Traubensäure zusammentreten. Frühere Literaturangaben verzeichnen nur Traubensäure als Oxydationsprod., welcher Befund bei Oxydation mit alkal. KMnO_4 bestätigt wurde. — d-Zuckersäure sollte liefern bei Oxalsäureoxydation Meso- und d-Weinsäure, bei Kohlensäureoxydation l-Weinsäure. Vf. fanden bei Permanganatoxydation 61,4% d-Weinsäure und 38,6% Traubensäure, ein Beweis dafür, daß neben Oxalsäureoxydation auch Kohlensäureoxydation eintritt. Mesoweinsäure war auch hier nicht nachweisbar. — d-Mannozuckersäure, deren Doppel-lacton nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 541) dargestellt wurde, sollte bei Oxalsäureoxydation Mesoweinsäure, bei Kohlensäureoxydation l-Weinsäure liefern. Es wurden aber bei Oxydation mit KMnO_4 weder diese Säuren, noch Trauben- oder d-Weinsäure, sondern nur Oxalsäure gefunden. Vf. wiesen durch gemeinsame Oxydation von Mesoweinsäure mit d-Weinsäure, bezw. d-Mannozuckersäure nach, daß das Fehlen der Mesoweinsäure bei allen Verss. auf die leichte Zerstörbarkeit der Mesoweinsäure durch Oxydationsmittel zurückzuführen ist, und warnen davor, aus dem Nichtauftreten von Mesoweinsäure neben den anderen Weinsäuren bindende Schlüsse zu ziehen. (LIEBIGS Ann. 429. 152—63. 12/10. [10/4.] 1922. Hannover, Techn. Hochsch., Org. Lab.)

HABERLAND.

Otto Diels, Über die Azoesterreaktion der Amine und Enole. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. vgl. C. 1922. III. 665.) Nachzutragen ist folgendes: Die Fähigkeit der Azoester u. anderer Azoverbb. zum Eingehen von Additionsrkk. mit Aminen und Enolen kann, in Ggw. akt. Doppelbindungen, auch darauf zurückgeführt werden, daß viele Stoffe ein so bewegliches Wasserstoffatom haben, daß es begierig von Azoestern unter B. der entsprechenden Hydrazoverb. aufgenommen u. die Verschmelzung der beiden Moleküle dadurch erleichtert wird. Die Bedeutung der Azoesterrk. liegt darin, daß nach der Strukturformel anscheinend gleich gebaute Amine in Derivv. von ganz verschiedenen Typen übergeführt werden können, was über feinere energetische Unterschiede Aufschluß gibt.



Experimentelles. (Vgl. DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 217; C. 1921. I. 671.) I. Azoester und die Naphthylamine (mit SÖRENSEN). Salzsaurer Salz des 1-Amino-4-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalins, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, weiß, ohne F., über 200° Violettfärbung u. Verkohlung, geht beim Schütteln mit k. W. unter Rosafärbung in das freie Amin, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$, über, F. 168° , das sich mit HJ zu 1,4-Naphthylendiamin verseifen läßt. — 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin-4-sulfonsaures Natrium, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3\text{SNa}$, aus naphthionsaurem Na und Azoester, F. 204 bis 210° , Zers. beginnt bei 200° , l. in A., geht beim Kochen mit Piperidin unter Abspaltung von A. in Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ (I.) über, gelbe Krystalle, Zers. bei 135° , l. in A. Beim Kochen der Additionsverb., wie auch der Verb. I. mit alkoh. KOH

entsteht *Verb.* $C_{11}H_9O_4N_3S$ (II), braune Krystalle, aus sd. W. oder sd. 50%ig. Essigsäure farblos, F. ca. 330°. — *1-Amino-2-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin*, $C_{16}H_{10}O_4N_3$, aus der sulfonsauren Na-*Verb.* mit Na-Amalgam, aus Bzl. Nadeln, F. 147°, ll. in CH_3OH , A., Ä., Aceton und Chlf.; geht beim Behandeln mit HJ-Eg. in das *HJ-Salz des 2-Methyl- β -naphthimidazols*, $C_{12}H_{10}N_2HJ$, über; gibt beim Kochen mit Piperidin *Verb.* $C_{14}H_{13}O_3N_3$ (I. ohne SO_3Na), Nadeln aus A., F. 272 bis 273°; beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht *Verb.* $C_{11}H_9ON_3$ (II. ohne SO_3Na) sowohl aus vorigem, als auch aus der Additions*verb.*, Nadeln aus sd. A., wird bei 260° gelb, sintert bei etwa 280°, F. 299°. — *Verb.* $C_{32}H_{35}O_8N_5$, aus Azoester und β,β -Dinaphthylamin durch 15-std. Erhitzen im Rohr auf 100°, Nadeln, F. 250–252° aus Acetylentetrachlorid, als Nebenprod. entsteht bei der Rk. Hydrazodicarbonsäureester.

II. Azoester und 9-Aminoanthracen (mit Möhl). *9-Amino-10-(dicarboxäthyl)-hydrazinoanthracen*, $C_{20}H_{21}O_4N_3$, aus meso-Anthramin und Azoester, gelbe Prismen aus h. A., F. 199°, ll. in Pyridin und Dimethylanilin, wl. in organischen Lösungsm.; alkoh. Lsg. fluoresciert grünlich. — *Monoacetylverb.*, $C_{22}H_{23}O_5N_3$, gelbliche Nadeln, F. 277° (Zers.), ll. in h. A., Eg., 50%ig. Essigsäure. — *Diacetylverb.*, $C_{24}H_{25}O_6N_3$, Nadeln, F. 219–220° (Zers.), ll. in Eg. und Essigsäure, wl. in den übrigen organischen Lösungsm., geht beim längeren Kochen mit sehr verd. Sodalsg. in die Monoacetyl*verb.* über. — Durch Anlagerung von Carboxäthylisocyanat an die Additions*verb.* entsteht *Verb.* $C_{24}H_{28}O_7N_4$, rotbraune Prismen, F. 220°, ll. in h. Eg. und Pyridin.

III. Anlagerung von Azoester an Anilin und p-Toluidin (mit Aunbart). *Phenyldicarboxäthyltriazan*, $C_{12}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, aus Anilin und Azoester nach 24-std. Stehen, Blättchen u. Prismen aus CH_3OH , F. 138°, ll. in A., Chlf., fast unl. in Ä., 50%ig. Essigsäure. — *p-Tolyldicarboxäthyltriazan*, $C_{13}H_{19}O_4N_3$, Blättchen, F. 113°, ll. in A., Bzl., fast unl. in Ä. Beim Eintragen in k. rauchende HCl Gasentw. u. B. von p-Toluidin. Beim Acetylieren entsteht Azodicarbonsäureester und Acet-p-toluidin; beim Kochen in Toluollsg. Hydrazoester, p-Toluidin und bei 52° schm. Krystalle, die noch nicht definiert werden konnten, ferner nach den Analysenzahlen *p-Methylcarbanilsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_2N$, Kp. 243 bis 247°, und p-Azotoluol, F. 140°.

IV. Azoester und p-Xylidin (mit Eckelmann). *3-Amino-6-(dicarboxäthyl)-hydrazino-1,4-dimethylbenzol*, $C_{14}H_{21}O_4N_3$, Krystalle, F. 117°, unl. in Ä., CCl_4 , l. in den meisten organischen Lösungsm., ll. in sd. Acetonitril, hieraus mit 1 Mol. Krystallacetonitril (F. 84°). Dargestellt wurden das *salzsaure Salz*, $C_{14}H_{21}O_4N_3$, HCl, das *Oxalat*, $(C_{14}H_{21}O_4N_3)_2(COOH)_2$, F. 176°, und die *Acetylverb.*, $C_{16}H_{23}O_5N_3$, verfilzte Krystalle aus sd. Acetonitril, F. 193°. Die freie Aminoverb. läßt sich mit HJ-Eg. in 3,6-Diamino-1,4-dimethylbenzol, F. 147–148°, und mit konz. H_2SO_4 in p-Xylochinon überführen. — Aus 2 Mol. Azoester und 1 Mol. p-Xylidin entsteht *Verb.* $C_{20}H_{31}O_8N_5$, F. 168° unter Aufschäumen, wird leicht zers. durch Säuren und Alkalien, spaltet beim Acetylieren 1 Mol. Azoester unter B. der oben beschriebenen Acetyl*verb.*, F. 193°, ab.

V. Azoester und tertiäre Naphthylamine (mit Kleinfeller). *2-Dimethylamino-1-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin*, $C_{18}H_{23}O_4N_3$, aus Dimethyl- β -naphthylamin und Azoester, farblose, sechsseitig begrenzte, tafelige Krystalle, F. 163,5°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsm., außer W., Ä. und PAe. Salze neigen in W. zur Verschmierung. *Perchlorat*, $C_{18}H_{21}O_8N_3Cl$, sechsseitige, optisch zweiachsige Tafeln, F. 124°, ll. in verd. Säuren, A. und Aceton, stark hygroskopisch, explosiv. Die Dimethyl*verb.* entsteht auch durch Methylieren von 2-Amino-1-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin. — *1-Dimethylamino-4-(dicarboxymethyl)-hydrazinonaphthalin*, $C_{18}H_{19}O_4N_3$, aus Dimethyl- α -naphthylamin und Azodicarbonsäuredimethylester, farb-

lose, vierseitige Täfelchen, von monoklinem Habitus, F. 154°, swl. in W., Ä., Lg., CS₂; ll. in übrigen organischen Lösungsmm. Salze sind leicht zerfließlich. *Salzsaures Salz*, C₁₆H₂₀O₄N₃Cl, Zers. beginnt bei 100°, F. 154°, wie bei der freien Base. — *1-Monomethylamino-4-(dicarboxymethyl)-hydrazinonaphthalin*, C₁₅H₁₇O₄N₃, aus Monomethyl- α -naphthylamin. Krystalle aus Eg., F. 193°. — *Monomethylverb.*, C₁₅H₁₇O₄N₃, und *Dimethylverb.*, C₁₆H₁₉O₄N₃, entstehen auch durch Methylieren des Additionsprod. aus α -Naphthylamin und Azodicarbonsäuredimethylester. Trennung beider Verb. durch Krystallisation aus Eg., wobei die Monomethylverb. auskrystallisiert; aus dem Filtrat durch W. abgeschiedene Dimethylverb. wird aus Acetonitril umkrystallisiert.

Additionsprod. aus Aminen mit anderen Azoestern, mit substituierten Azodicarbonamiden und mit Azodibenzoyl. I. Azodicarbonsäuredimethylester und β -Naphthylamin (mit Wackermann.) *2-Amino-1-(dicarboxymethyl)-hydrazinonaphthalin*, C₁₄H₁₅O₄N₃, hell lachsfarbige, glänzende Krystalle, F. 210°, ll. in sd. Acetonitril, A. und Eg., wl. in den übrigen organischen Lösungsmm. *Acetylverb.*, C₁₆H₁₇O₅N₃, nadelförmige Krystalle, F. 244° aus Eg. *Salzsaures Salz*, C₁₄H₁₅O₄N₃Cl, weiß, F. 218° aus methylalkoh. HCl, durch Schütteln mit W. entsteht die freie Base, die in sd. Piperidin unter Abspaltung von 2 Mol. CH₃OH und CO₂ und Ringbildung *Verb.* C₁₁H₉ON₃ bildet, F. 315°, hellbräunliche Prismen, ll. in Eg., wl. in A., ll. in Alkalien mit violetter Fluorescenz. — Base C₁₄H₁₅O₄N₃ wird durch Perhydrol in der Hitze zur *Verb.* C₁₄H₁₃O₅N₃ (III.) oxydiert, braungelbe, glänzende Prismen, aus Eg. F. 117°, wl. in organischen Lösungsmm., dabei leichte Zers.

II. Azodicarbondimethyl-, bezw. -diäthylamid mit α - und β -Naphthylamin (mit Sörensen). *1-Amino-4-(dicarbomethylamido)-hydrazinonaphthalin*, C₁₄H₁₇O₂N₅, Krystalle aus A., F. 214°. — *1-Amino-4-(dicarbäthylamido)-hydrazinonaphthalin*, C₁₆H₂₁O₂N₅, Nadeln, F. 213°; *salzsaures Salz*, C₁₆H₂₁O₂N₅HCl, Zers. beginnt bei 160°, F. gegen 285°, wird beim Schütteln mit W. hydrolysiert. Sowohl Methyl-, als auch Äthylamidoverb. lassen sich durch direkte Oxydation mit Bichromat und H₂SO₄ in der Hitze in α -Naphthochinon verwandeln. — *2-Amino-1-(dicarbomethylamido)-hydrazinonaphthalin*, C₁₄H₁₇O₂N₅, F. 230°, gibt beim Kochen mit alkoh. KOH (3 $\frac{1}{2}$ Stdn.) unter Abspaltung von Methylamin ein *Naphthimidazolonderiv.* C₁₃H₁₂O₂N₄, Krystalle aus sd. A., F. 220—221°. Durch langsame Dest. im CO₂-Strome mit HJ-Eg. entsteht *1,2-Naphthylenharntstoff (2-Keto-2,3-dihydro- α,β -naphthimidazol)*, C₁₁H₈ON₂, aus sd. 50%ig. Essigsäure. F. 377°, Zers. beginnt gegen 340°. Verb. entsteht auch aus 1,2-Naphthylendiamin und Phosgen.

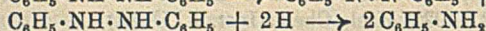
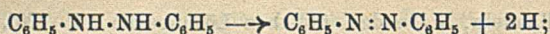
III. Anlagerung von Azodibenzoyl an Dimethyl- β -naphthylamin (mit Kleinfeller) führt neben Dibenzoylhydrazin zu einer *Additionsverb.* C₂₆H₃₃O₂N₃, hell lachsfarbene Rhomboeder und Prismen aus A., F. 214—215°, unl. in W. und Ä., ll. in Aceton, Bzl. und Toluol. *Chlorhydrat*, C₂₆H₃₄O₂N₃Cl, weiß; *Kaliumverb.*, C₂₆H₃₂O₂N₃K, l. in A., Stäbchen, F. gegen 300° (Zers.). — *Additionsprod.* aus β -Aminocrotonsäureester und Azoestern (mit Fuldner). 1. Aus Azodicarbonsäuredimethylester und β -Aminocrotonsäureester entsteht in Lsg. von PAe. *Additionsverb.* C₁₂H₂₁O₆N₃, F. 89°, wird durch mehrstd. Schütteln mit verd. H₂SO₄ umgewandelt in *α -(Dicarboxäthyl)-hydrazinoacetessigester*, C₁₂H₂₀O₇N₂ = CH₃·CO·CH[N(CO₂C₂H₅)·NH(CO₂C₂H₅)]CO₂C₂H₅, F. 75°, Krystalltafeln (besonders aus Bzl.), ll. in den meisten organischen Lösungsmm., l. in CH₃OH, h. Bzl., PAe, Lg., starker HCl, konz. NH₄OH und starken Alkalilaugen ohne Zers. — *Additionsprod.* aus Azoestern und Enolen. *α -(Dicarboxäthyl)-hydrazinoacetessigester*, C₁₂H₂₀O₇N₂, F. 75°, aus Azodicarbonsäurediäthylester u. Acetessigester, identisch mit der vorigen Verb. — *β -(Dicarboxymethyl)-hydrazinoacetylaceton*, C₉H₁₁O₆N₂, aus sd. W. ver-

zweigte Krystallnadeln, ll. in den üblichen Lösungsm. F. 120°. (LIEBIGS Ann. 429. 1—55. 30/9. [3/3.] 1922. Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

Hans Tropsch, *Über die trockene Destillation von Lignin im Vakuum*. Bei der Dest. von Lignin im Vakuum bei 405—410° wurden, auf asche- und W.-freies Prod. bezogen, erhalten: Wss. Destillat, 18,7%, Teer 13,3%, Koks 56,1%, Gas u. Verlust 11,9%. Das wss. Destillat enthielt 0,82% Säuren, als Essigsäure berechnet. Der Ligninteer wurde zerlegt in alkaliunl. viscoses Öl 7,5%, in Disulfidlg. l. Verb. 1,9%, in Öl unl. „Phenole“ 12,6%, in Ä. l. „Phenole“ 24,9%, in Ä. unl. „Carbonsäuren“ 26,2%, in Ä. l. „Carbonsäuren“ 26,9%. Lignin und Cellulose verhalten sich bei der Dest. im Vakuum durchaus verschieden. Während das Lignin einen zum größten Teil in Alkali l. Teer ergibt, erhält man nach PICTET und SARASIN aus Cellulose etwa 30% in W. ll. Lävoglucosan, das beim Verschwelen dann weiterhin Phenole bildet. Beim Lignin enthält dagegen auch der unter schonenden Bedingungen im Vakuum erzeugte Teer reichliche Mengen Phenole, was für die strukturelle Verwandtschaft des Lignins mit den Phenolen spricht. Die im Ligninvakuumteer enthaltenen Phenole und Carbonsäuren stellen feste MM. dar, die sich wie die Huminsäuren mit dunkler Farbe in Alkali lösen. Die sauren Prodd. des gewöhnlichen Lignintees sind dagegen ölig. (Brennstoffchemie 3. 321—23. 1/11. [10/10.] 1922. Mülheim [Ruhr].) ROSENTHAL.

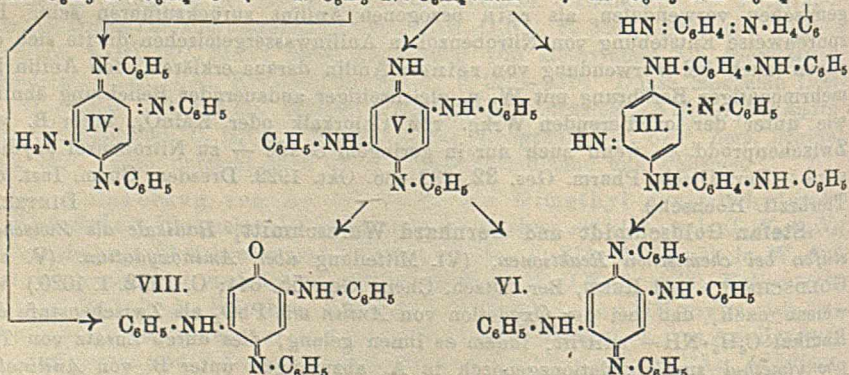
Hermann Kunz-Krause und **Paul Manicke**, *Über das Auftreten von Phenylcarbylamin und Nitrobenzol in wässrigen Anilinlösungen*. Anilinwassergemische liefern bei Verwendung von reinem Anilin auch nach mehrmonatiger Einw. und unter andauernder Belichtung keine carbylaminartig riechenden Umwandlungsprodd., das Anilin färbt sich in Berührung mit W. selbst bei starker Belichtung allmählich braun bis rot, unter gleichzeitiger B. harz- bzw. teerartiger Prodd., die sich in konz. H₂SO₄ mit bordeauxroter Farbe lösen. Wie Anilin liefern auch die alkylierten Aniline, Methyl- und Äthylanilin, sowie Toluidin unter den gleichen Versuchsbedingungen keine carbylaminartig riechenden Umsetzungsprodd. Das von den Vf. beobachtete Auftreten von carbylaminartig riechenden Verb. dürfte somit auf eine zurzeit noch nicht bekannte Verunreinigung des zu jenen Anilinwassergemischen verwendeten, als rein bezogenen Anilins zurückzuführen sein. Die spurenweise Entstehung von Nitrobenzol in Anilinwassergemischen dürfte sich dagegen auch bei Verwendung von reinem Anilin daraus erklären, daß Anilin bei mehrmonatiger Berührung mit W. u. gleichzeitiger andauernder Belichtung ähnlich wie unter der oxydierenden Wrkg. von Chlorkalk oder KMnO₄, unter B. von Zwischenprodd. — wenn auch nur in geringem Grade — zu Nitrobenzol oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 232—36. Okt. 1922. Dresden, Chem. Inst. der Tierärztl. Hochsch.) DIETZE.

Stefan Goldschmidt und **Bernhard Wurzschnitt**, *Radikale als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen*. (VI. Mitteilung über Aminoxydation. (V. vgl. GOLDSCHMIDT und RENN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 644; C. 1922. I. 1020.) Vf. weisen nach, daß bei der Oxydation von Anilin mit PbO₂ als Zwischenstufe das Radikal C₆H₅·NH— auftritt, indem es ihnen gelang, dies durch Zusatz von Triphenylmethyl zum Oxydationsgemisch in Ä. abzufangen unter B. von Anilinitriphenylmethan, C₂₅H₂₁N, F. 148—149°, in recht guter Ausbeute. In analoger Rk. entstand aus o-Toluidin das o-Toluidinitriphenylmethan, F. 142°, u. aus p-Toluidin das p-Toluidinitriphenylmethan, F. 176°. Dagegen ergab Oxydation des Diphenylamins unter gleichen Bedingungen nur Tetraphenylhydrazin. — Bei der Zers. von Hydratbenzol in sd. Toluol wirkte zugegebenes Triphenylmethyl als Acceptor für aktivierten H und bewies durch die fast quantitative B. von Azobenzol und Triphenylmethan, daß die Formulierung der Rk. nach WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1098; C. 1915. II. 325):



die allein richtige ist unter Ablehnung der Auffassung von STIEGLITZ und CURME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 911; C. 1913. I. 1760). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3216—20. 14/10. [4/9.] 1922. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) BEHRLE.

Stefan Goldschmidt und Bernhard Wurzschnitt, *Zur Kenntnis der Oxydation des Anilins*. (II.) (VII. Mitteilung über Aminoxydation.) (VI. vgl. vorst. Ref. Vgl. auch GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 28; C. 1920. I. 287.) Vff. finden, daß der Verlauf der Oxydation des Anilins durch die große Reaktionsfähigkeit des *Phenylchinondisimids* (I.) bedingt ist, die sich in ganz verschiedener Richtung äußern kann, während die zweite Möglichkeit, daß manche der Oxydationsprod. durch Polymerisation von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} <$ entstehen, als weniger wahrscheinlich zurückzustellen ist. — Nach WILLSTÄTTER und KUBLI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4144; C. 1909. II. 2078) entsteht durch Kondensation von Aminodiphenylamin mit Phenylchinondisimid (I.) das *Trimere* (III.), wogegen Vff. feststellen, daß das Trimere nur durch Selbstpolymerisation von I. entsteht und es wohl lediglich von der $[\text{H}^+]$ abhängt, ob sich I. zum Emeraldin (II.) oder zu III. polymerisiert. Die von WILLSTÄTTER für den Körper III. gegebene Konst. wird dadurch bestätigt, daß er beim Erwärmen mit Anilin und Eg. in *Azophenin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (VI.), F. 240°, unter Elimination von 2 Moll. *Aminodiphenylamin*, F. 75°, entsteht. — Durch Oxydation von Anilinsalzsäure mit PbO_2 erhielt BÖRNSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1268; C. 1901. I. 1292) einen Körper, für den MAJIMA und AOKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3081; C. 1911. II. 1787) die Konst. (IV.) oder (V.) wahrscheinlich machen. Vff. finden nun, daß sich das *Dianilinophenylchinondisimid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus Bzl.- CH_2OH Prismen, F. 163°, dem sie Formel V. zuerkennen, bei der Anilinoxydation nach BÖRNSTEIN aus I. mit Anilin bildet, da es auch entsteht, wenn man eine alkoh. Lsg. von I. in einen großen Überschuß einer neutralen Anilinacetatslg. einlaufen läßt. Als Nebenprod. findet sich das Trimere (III.). Kondensation von V. mit Anilin in äth. Lsg. mit etwas Eg. ergibt *Azophenin* (VI.), was VII. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O} \leftarrow \text{I. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NH} \rightarrow \text{II. } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



die Entstehung des letzteren bei der BÖRNSTEINSCHEN Anilinoxydation erklärt. — Hydrolyse von V. mit wss.-alkoh. HCl (48 Stdn. geschüttelt) ergab *Dianilinochinonanil* (III.), F. 201,5°, das sich auch durch Kondensation von Chinonanil (VII.) mit Anilin bildet. Diese Rkk. lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß das von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3574) durch Oxydation von Anilin mit H_2O_2 in essigsaurer Lsg. erhaltene *Dianilinochinonanil* auf dem letztangegebenen Weg entsteht. — *Nitrosodiphenylamin*. Mit Verbesserungen nach FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2994). F. 143°, Ausbeute 60%.

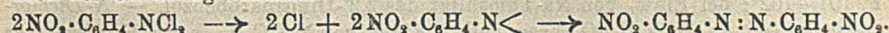
Hieraus dargestelltes *Phenylchinondiimid* (I.), in Ä. gel. u. langsam mit einer äth. Lsg. von Eg. oder auch HCl versetzt, ergab das *Trimere*, $C_{36}H_{30}N_6$ (III.), aus Naphthalin, F. 212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3220–27. 14/10. [4/9.] 1922. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

BEHRLE.

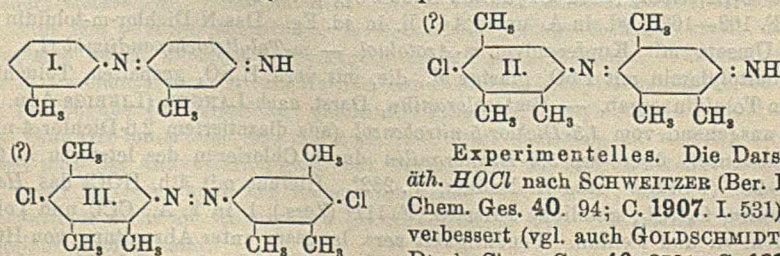
Stefan Goldschmidt und Ludwig Strohmenger, *Über aromatische Chloramine*. II. (I. vgl. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2734; C. 1913. II. 1663.) Vff. stellten nach der Gleichung:



die *Dichloramine der 3-Nitraniline* her; hellgelbe, krystallinische Körper, bei -70° tagelang unverändert, verfärben sich bei Zimmertemp. nach kurzer Zeit u. verpuffen. Bei gewöhnlicher Temp. bei Feuchtigkeitsausschluß wochenlang unverändert hält sich das *Pentachlorphenyldichloramin* (*Heptachloranilin*), $C_6Cl_6 \cdot NCl_2$, das in sd. Toluol in *Dekachlorazobenzol* übergeht. Hingegen waren die *Dichloramine des m-Toluidins* und α -*ps-Cumidins* nur in Lsg. zu erhalten. — Die aromatischen Dichloramine werden durch Säuren in kernchlorierte Verb. umgelagert, während die Selbstzers. nach der Gleichung verläuft:



In niedrig sd. Lösungsm., z. B. in Ä., geht die Cl-Abspaltung langsam, so daß das Cl den Ä. unter B. von HCl chloriert, welch letztere zum kernchlorierten Prod. umlagert. In höher sd. Lösungsm. ist die Cl-Abspaltung zu rasch, als daß gebildete HCl eine Kernwanderung bewirken könnte. Vff. neigen auf Grund dieser Rkk. der Annahme zu, daß die Kernchlorierung aromatischer Amine mit primärem Eingriff des Cl am N und darauffolgender Wanderung des Halogens in den Kern vor sich geht. — Das Cl der Dichloramine reagiert mit Kupferpulver, $NaOC_2H_5 \cdot NH_3$, Thiosulfat und mit neutraler KJ-Lsg. So liefert das Chloramin des m-Toluidins mit KJ das *N-m-Tolytoluchinondiimid* (I) und *p-Dichlorazotoluol*, das N-Dichlor- α -*ps-cumidin* das *N-p-Chlorcumylcumochinondiimid* (II.) und *Dichlorazocumol* (III.). Die Konst. dieser Verb. ergab sich daraus, daß verd. H_2SO_4 aus II. m-Toluidin und Toluchinon, aus III. Chloreumidin und *Cumohydrochinon*, F. 167 bis 168° , lieferte. Umsetzung der Chloramine des Pentachloranilins und der Nitraniline führt zu den entsprechenden Azokörpern; eine Abweichung zeigt nur N-Dichlor-o-nitranilin, das mit KJ in *4,4'-Dijod-2,2'-dinitroazobenzol*, bezw. in o-Nitranilin übergeht. Vff. erörtern die Umsetzungen der Chloramine im Hinblick auf die Ansicht, daß diese wie auch die Oxydation des Anilins und seiner Homologen (vgl. GOLDSCHMIDT und WURZSCHMITT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3220; vorst. Ref.) über ein Radikal $R \cdot N <$ als Zwischenprod. führen können.



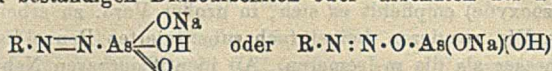
Experimentelles. Die Darst. der äth. HOCl nach SCHWEITZER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 94; C. 1907. I. 531) wird verbessert (vgl. auch GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2731; C. 1913. II.

1663). — *N-Dichlor-p-nitranilin*. Aus p-Nitranilin und äth. HOCl bei -20° nach im Original einzusehender Vorschrift unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß. Rötlich gelbliche Prismen, F. ca. 50° , ll. in Ä., wl. in A., swl. in PAe., Zers. bei Zimmertemp. in wenigen Min. unter Ausstoßen einer Rauchwolke und Cl-Geruch. Aus dem Verpuffungsrückstand läßt sich *4,4'-Dinitroazobenzol*, F. 222° , isolieren. —

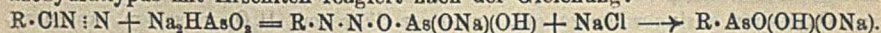
Einw. äth. HCl auf das Dichlorimin führt zu *4-Nitro-2,6-dichloranilin*, $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 189—190°; Einw. von KJ zu *4,4'-Dinitroazobenzol*, ebenso die von äth. NH_3 , bezw. $NaOC_2H_5$ und die Selbstzers. ohne Lösungsm., bezw. in Essigsäureanhydrid oder Äthylbenzoat. Selbstzers. in Ä. oder PAe. liefert *4-Nitro-2,6-dichloranilin*. — *N-Dichlor-o-nitranilin*. Hellgelbe bis bräunliche Prismen, F. 48—50° (völlige Zers.), ll. in Ä., CCl_4 und Äthylbenzoat, wl. in A., swl. in PAe. Zers. bei gewöhnlicher Temp. in äth. Lsg. ergibt *4,6-Dichlor-2-nitroanilin*; Zers. in sd. CCl_4 *2,2'-Dinitroazobenzol*, $C_{12}H_8O_4N_4$, Sintern bei 207°, F. 209—210° (MEIGEN und NORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2715; C. 1900. II. 949, geben 194 bis 195°, wohl F. der unreinen Verb.), wl. in Ä., PAe., A., CCl_4 , Eg., Toluol, ll. in h. Eg. und Toluol. Es entsteht aus *N-Dichlor-o-nitranilin* bei Einw. von NaJ das *4,4' (?) -Dijod-2,2'-dinitroazobenzol*, $C_{12}H_6O_4N_4J_2$, gelbe Prismen aus Bzl., dann aus Eg. + CrO_3 , F. 248—249°, wl. in k. Lösungsm., l. in sd. Bzl. und Eg.; bei Einw. von äth. HCl ohne überschüssige HOCl das *4-Chlor-2-nitroanilin*, $C_6H_4O_2N_2Cl$, aus PAe. orangegelbe Nadeln, F. 115°; bei Einw. von äth. HCl mit überschüssiger HOCl (30%ig.) das *4,6-Dichlor-2-nitroanilin*, $C_6H_4O_2N_2Cl_2$, aus A. gelblichweiße Nadelchen, F. 101—102°; bei Einw. von Na-Thiosulfat das *2,2'-Dinitroazobenzol*. — *N-Dichlor-m-nitranilin*. In konz. H_2SO_4 braungelb l. Einw. von $NaOC_2H_5$, bezw. Kupferpulver ergibt *3,3'-Dinitroazobenzol*, aus Toluol F. 149—150°. — *1-Dichloramino-2,3,4-trimethylbenzol (N-Dichlor- α -ps-cumidin)*. Aus α -ps-Cumidin; nur in Lsg. zu erhalten. Einw. von KJ und nachfolgende Red. mit Zinkstaub und Eg. liefert neben *Chloraminodicumylamin*, $C_{18}H_{23}N_2Cl$ (über das Oxalat isoliert), weiße Nadelchen aus A., F. 167 bis 168°, ll. in h. A., l. in k. PAe., wl. in k. Ä., das *Chlorcumidin (4 (?) -Chlor-2,3,5-trimethylanilin)* $C_9H_{11}NCl$ (aus den Mutterlaugen nach Entfernung des Oxalats durch Wasserdampfdest.), aus PAe. weiße Nadeln, F. 110,5—111°, u. das *4,4' (?) -Dichlor-2,3,5,2',3',5'-hexamethylazobenzol*, $C_{18}H_{20}N_2Cl_2$ (III.) (aus der vom Oxalat abfiltrierten äth. Lsg. nach Entfernen des $C_2H_2O_4$ und Schütteln mit PbO_2), hochrote Nadeln aus Eg., F. 189—190°, wl. in A., Ä., k. Eg., ll. in h. Eg. — *Chlorcumylcumochinondiimid*, $C_{18}H_{21}N_2Cl$ (II.). Aus Chloraminodicumylamin in Ä. + PAe. durch Schütteln mit PbO_2 + etwas Na_2SO_4 (3 Stdn.). Dunkelrote Prismen aus PAe., F. 113—116°, l. in A., ll. in sd., wl. in k. PAe., konz. Lsgg. sind tiefrot, verd. rotgelbstichig, blauviolett l. in Säuren. — *1-Dichloramino-3-methylbenzol (N-Dichlor-m-toluidin)*. Nur in Lsg. erhalten. Einw. von KJ und Red. mit Zinkstaub führte zu *1-Methyl-3-amino-6-chlorbenzol*, C_7H_9NCl , aus PAe. weiße Krystalle, F. 83,5 bis 84°; zu *Aminoditolyamin*, $C_{14}H_{16}N_2$, weiße Prismen aus A. + Pentan, F. 121°, wl. in k., l. in h. A. und Ä., unl. in Pentan, und zu *4,4' (?) -Dichlor-3,3'-dimethylazobenzol*, $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$ (nach Oxydation mit PbO_2), gelbe Nadeln aus Pentan, dann aus Eg., F. 162—163°, wl. in A. und PAe., ll. in sd. Eg. Das *N-Dichlor-m-toluidin* gab beim Umsatz mit Kupferpulver *m-Azotoluol*. — *m-Tolytoluchinondiimid (I.)*. Aus Aminoditolyamin mit PbO_2 glaseig M., die, mit verd. H_2SO_4 gespalten, Toluchinon und m-Toluidin ergab. — *Pentachloranilin*, Darst. nach LANGER (LIEBIGS Ann. 215. 120), ausgehend von *1,3-Dichlor-5-nitrobenzol* (aus diazotiertem *2,6-Dichlor-4-nitro-1-aminobenzol*) über das *3,5-Dichloranilin* durch Chlorieren des letzteren in CCl_4 bei -20° (1 Stde.). Aus A. Nadeln, F. 232°. Hieraus mit äth. HOCl das *Heptachloranilin*, C_6NCl_7 , gelbliche Prismen, F. 111° (Zers.), l. in k. Ä., CCl_4 und Toluol, wl. in k. A. und Pentan. Feuchtigkeit zers. langsam unter Abspaltung von HOCl. Erhitzen auf 130°, bezw. in sd. Toluol (15 Min.) führt zu *Dekachlorazobenzol*, $C_{12}N_2Cl_{10}$, aus Toluol fleischfarbige Nadeln und tiefrote glänzende Tafeln, erstere verwandeln sich bei längerem Stehen unter dem Lösungsm. in letztere, beim Erhitzen von 170—180° an mit der Temp. steigende schwarzbraune Färbung, die beim Abkühlen wieder völlig zurückgeht, Sintern bei 316° zu schwarzer M., F. 317 bis 318° ohne Zers. Bei höherer Temp. Dest. unter schwacher Zers. In organischen

k. und h. Lösungsm. swl., l. in sd. Toluol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2450 bis 2470. 16/9. [9/5.] 1922. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) BEHRLE.

Heinrich Bart, *Über die Synthese aromatischer Arsinsäuren*. Die Arbeit bringt ausführliche Darlegungen über den Chemismus der aus D. R. P. 250264 (C. 1912. II. 882) des Vf. bekannten B. von primären aromatischen Arsinsäuren aus Diazoverbb. u. arsenigsäuren Salzen, die hier wie auch die l. c. nicht angeführten Verb. nachgetragen werden. Es hat sich herausgestellt, daß das Gelingen der Rk. wesentlich von der H- und OH-Ionenkonz. und der Verd. des Reaktionsgemisches abhängt. Bei Einw. von arseniger Säure auf Benzoldiazoniumchlorid in saurer Lsg. erfolgt keine Substitution der Arsengruppe. Eine Umsetzung von Diazoniumverb. und Arsenit zu beständigen Diazoarseniten oder -arsenaten der Form:



nach Analogie der in alkal. Lsg. stattfindenden Umwandlung der Syndiazosulfonate in stabile Antisomere hat sich bisher nicht durchführen lassen. Gibt man eine $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ -Lsg. zu einer schwach alkal. Arsenitlg., so tritt weinrote Färbung auf, die bald unter N-Entw. und B. von Phenylarsinsäure verschwindet und wahrscheinlich auf B. eines Salzes beruht, dessen undissoziierter Anteil rot gefärbt ist. Da beim Zusammenkommen von Syndiazohydrat und Arseniten sich Phenylarsinsäure bildet ohne bemerkbares rotes Zwischenprod., scheint dieses unwesentlich zu sein. Ausbleiben der Arsinsäure bei Ggw. von H' läßt vermuten, daß die Diazogruppe nur nach Umwandlung der Diazoniumform in den in alkal. Lsg. beständigen Diazohydrattypus mit Arseniten reagiert nach der Gleichung:



Zur Prüfung der Ansicht des Vfs., daß besonders die Diazohydratgruppe zum Austausch mit der Arsinsäuregruppe geeignet sei, wurde in besonderen Versuchsreihen ermittelt, daß eine zu große OH-Ionenkonz. auf B. der Phenylarsinsäuren nachteilig wirkt. Am sichersten verläuft die Rk., wenn die OH-Ionenkonz. gerade so hoch ist, daß B. von Syndiazohydrat aus Diazoniumverb. möglich ist. Andere Verss. zeigen, daß bei einer OH-Ionenkonz., die mit Bezug auf die anderen Reaktionskomponenten so stark ist, daß bei geringer Verd. (ca. 200 cem) keine B. von Arsinsäure möglich ist, diese dennoch eintritt, wenn die Gesamtlsg. auf etwa 2500 cem verd. wird. Wahrscheinlich wird bei hoher Konz. gebildetes Syndiazotat bei großer Verd. in reaktionsfähiges Syndiazohydrat umgewandelt. Der Unterschied der Reaktionsfähigkeit der Diazohydrate und Diazoniumverb. zeigt sich besonders deutlich bei Diazoverbb., die innere Anhydride bilden (z. B. Diazoarylcabonsäuren, Diazoarylarsinsäuren, Diazophenole). Wirkt auf o-Diazobenzoesäure in neutraler Lsg. eine fast neutrale Arsenitlg., so findet nur geringe N-Entw. statt, und es bildet sich neben anderem Salicylsäure, kaum aber Arsinsäure. Verwandelt man aber o-Diazobenzoesäure in das Na-Salz des 2-Carboxyphenyldiazohydrats, so bildet sich bei Zugabe von Arsenitlg. quantitativ 2-Carboxyphenylarsinsäure. Bei diesen Rkk. kann OH-Ionenkonz. ziemlich hoch sein, ohne nachteilig zu wirken; denn zunächst muß der Anhydridring gesprengt werden, ehe Rk. eintreten kann. Besonders aus dieser Rk. wie auch aus einigen folgenden geht hervor, daß der Reaktionsmechanismus nicht als Analogiefall der SANDMEYER- oder GATTERMANNschen Rkk. aufgefaßt werden kann.

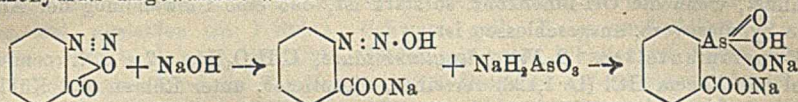
Enthalten die umzusetzenden Diazokörper eine stark negative NO_2 -Gruppe, so kann Umsetzung mit Arsenit auch bei geringerer OH-Ionenkonz. vor sich gehen, da derartige Diazoverbb. schon an sich große Neigung zur B. der Diazohydratform zeigen. Zur Vermeidung der B. unerwünschter Diazoxyde gibt man in diesen Fällen die Diazolsg. zu der genügend verd. Arsenitlg. Sind 2 NO_2 -Gruppen in

der Diazoverb. (z. B. 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat), so kann Umsetzung mit Arsenit auch bei Ggw. von H⁺ erfolgen. In diesem Falle wandeln die beiden NO₂-Gruppen die Diazoniumgruppe schon in saurer Lsg. in die Desdiazonium um, weil das Diazoniumsalz, das stark hydrolytisch gespalten ist, u. dessen Diazoniumhydrat sich leicht in die Syndiazioform umlagert, nur bei hoher [H⁺] beständig ist. Je nach der [H⁺] kann in diesem Falle also B. von 2,4-Dinitrobenzolsäure ermöglicht oder verhindert werden. Die Ansicht, daß Cu oder seine Salze Diazoniumverb. in Verb. vom Syndiazotyp überzuführen vermögen, läßt sich hier nicht aufrecht erhalten, da eine Umsetzung zu Arsensäuren in stark saurer Lsg. bei Ggw. von Cu nicht erzielt wurde.

Wegen des Auftretens von Nebenrkk. in dem neutralen oder alkal. Medium (Farbstoffe, Diazoxyde) empfiehlt es sich, in großer Verd. zu arbeiten. Nach den Erfahrungen des Vfs. reagieren bei einfach substituierten Benzoldiazoverbb. die o- und p-Derivv. besser als die m-Isomeren. An identifizierbaren Nebenprodd. wurde im Verlaufe der Arbeit nur eine Diphenylarsinsäure aufgefunden. — Wie das Arsenigsäureion reagiert auch das Arylarsinigsäureion mit Aryldiazohydraten unter B. von Diarylarsinsäuren, die zwar therapeutisch weniger wertvoll sind, als Stammsubstanz aber für die sehr giftigen Diarsinchloride, -oxyde und -cyanide zur Herst. der „Blaukreuzmunition“ im Kriege von Bedeutung waren.

Experimentelles. Zur Isolierung der Arylarsinsäuren, die sich nicht allgemein über die Mg-Salze isolieren lassen, empfiehlt Vf. folgende Verff.: die von Nebenprodd. befreite Reaktionslg. wird mit HCl kongosauer gemacht, zur Trockne gedampft und der Rückstand entweder mit CH₃OH behandelt, worin die meisten Arsinsäuren l. sind, oder mit H₂O auslaugen, Rückstand in NH₄OH lösen, diesen zur Oxydation geringer Menge gel. arseniger Säure mit H₂O₂ versetzen, ansäuern, erhitzen. Oft krystallisieren dann nach dem Erkalten die Arsinsäuren aus, eventuell wird eingedampft, der Rückstand zur Befreiung von Ammonsalzen mit H₂O gewaschen. Die Reinigungsmethode bezeichnet Vf. als „Oxydationsmethode“. — *Phenylarsinsäure*, C₆H₅O₃As, 4,65 g Anilin in 50 ccm W. u. 17,5 ccm HCl (D. 1,126) gel., diazotiert und danach langsam unter Rühren mit Lsg. von 10 g sek. Natriumarsenit in 50 ccm W. versetzt, dann 12,5 ccm 5-n. NaOH zufließen lassen u. Rühren, bis mit β-Naphthol keine Diazoverb. mehr nachweisbar ist, bezw. bis beim Erhitzen einer filtrierten Probe Trübung ausbleibt, oder Diazogemisch unter Kühlung und Rühren in Lsg. von 10 g sek. Na-Arsenit in 75 ccm W. und 12,5 ccm 5-n. NaOH eintragen, worauf Rotfärbung, starke N-Entw. und braune Nebenprodd. auftreten. Isolierung der Phenylarsinsäure nach der Oxydationsmethode, wobei beim Ansäuern nach Entfernung der braunen Nebenprodd. eine *Biphenylarsinsäure*, C₆H₅·C₆H₄·AsO₃H₂, ausfällt, farblose Blättchen aus 50%_{ig}. A. F. über 300°, ll. in A. u. CH₃OH, mit Magnesiainitur in der Wärme Nd. — *2-Methylphenylarsinsäure*, C₇H₇O₃As, aus o-Toluidin. — *3-Methylphenylarsinsäure*, C₇H₇O₃As, scheidet sich beim Eindampfen der Reaktionslg. ölig aus. — *4-Äthoxyphenylarsinsäure*, C₈H₁₁O₄As, aus Phenetid. — *4-Acetaminophenylarsinsäure*, C₈H₁₀O₄NAs, 15,01 g Monoacetyl-p-phenylendiamin unter Erwärmen auf 50° in 300 ccm W. und 35 ccm HCl (D. 1,126) diazotieren, arsenieren wie bei Phenylarsinsäure unter Zusatz von 40 ccm 5-n. NaOH, filtrieren, mit HCl neutralisieren, im Vakuum auf 100 ccm einengen, Lsg. erstarrt zu einem Brei von 4-acetamidophenylarsinsäure Na (*Arsacetin*). — *2-Chlorphenylarsinsäure*, C₆H₄O₃ClAs, aus o-Chloranilin, aus W. weiße Nadeln, F. 181°, l. in CH₃OH u. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. — *3-Chlorphenylarsinsäure*, C₆H₄O₃ClAs, F. 175°, ll. in W., l. in CH₃OH und A., wl. in Essigester. — *4-Chlorphenylarsinsäure*, C₆H₄O₃ClAs, aus p-Chloranilin. — *2-Carboxyphenylarsinsäure*, C₇H₇O₃As, aus o-Aminobenzoesäure, aus W. farblose Blättchen, die bei 300° noch nicht schm. — *3-Carboxyphenylarsinsäure*, C₇H₇O₃As, weiße Nadeln aus W. oder Eg., kein F., sondern Anhydridb. beim

Erhitzen auf etwa 250°. — *4-Carboxyphenylarsinsäure*, $C_7H_7O_4As$, I. in W., bei 232° Zers. ohne F. Wird statt der alkal. Natriumarsenitlsg. eine mit CO_2 möglichst neutralisierte Lsg. zur Umsetzung mit den 3 isomeren Diazobenzoesäuren benutzt, so vermindert sich die Ausbeute an Arsinsäuren und es entstehen reichliche Mengen eines braunen Nebenprod. Bei der o-Verb. erhält man gute Ausbeute auch durch Umsetzen mit CO_2 neutralisierter Arsenitlsg., wenn vor ihrer Zugabe die o-Diazobenzoesäure durch NaOH in das mono-Natriumsalz des 2-Carboxyphenyl-diazohydrats umgewandelt wird:



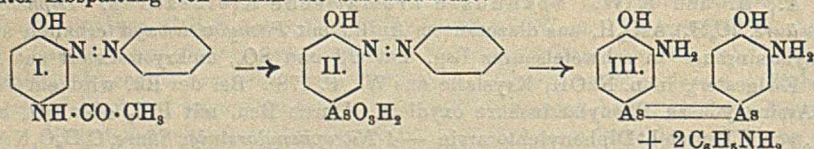
2-Oxyphenylarsinsäure, $C_8H_7O_4As$, II. in W., A. und CH_3OH , unl. in Ä., F. 191°. — *2-Nitrophenylarsinsäure*, $C_8H_6O_5NAs$, aus o-Nitroamidobenzol gelb gefärbte Nadeln, aus W. mit Tierkohle farblos, F. 233°. — *3-Nitrophenylarsinsäure*, $C_8H_6O_5NAs$, F. bei raschem Erhitzen ca. 200°, geht beim Schm. unter Erstarrung in das Anhydrid über. — *4-Nitrophenylarsinsäure*, $C_8H_6O_5NAs$, II. in h. W., CH_3OH ; wl. in k. W. und A., F. über 300° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenylarsinsäure*, $C_8H_5O_7N_2As$, aus Dinitroaminobenzol. — *5-Nitro-2-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_5O_8NAs$, aus 4 Nitro-2-aminophenol, Krystalle aus W., beim Erhitzen auf 250° Zers., I. in A., Essigsäure und h. W., unl. in Ä. — *2-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_5O_8NAs$, aus 3-Nitro-4-aminophenol, gelbe Nadeln, F. 228°, II. in Aceton, CH_3OH , A. und h. W. Alkalisalze intensiv gelb gefärbt. Die Arsinsäure spaltet beim Erwärmen mit unterphosphoriger Säure die Arsinsäuregruppe ab unter B. von Arsen und AsH_3 . — *3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure*, $C_8H_5O_8NAs$, aus 2-Nitro-4-aminophenol, Krystalle aus W., ohne F., verpufft beim Erhitzen. — *2-Nitro-4-aminophenol*, $C_8H_8O_4N_2$, aus Benzol-4-sulfosäure-4-azo-2-nitrophenol mit HJ, rote, glänzende Nadelchen aus W., F. 127°, I. in Ä., A. und h. W. Sekundäre aromatische Arsinsäuren. *Diphenylarsinsäure*, $(C_6H_5)_2AsO_2H$, aus diazotiertem Anilin mit *Phenylarsinoxyd* (erhalten aus Phenylarsinsäure in schwefelsaurer Lsg. mit HJ und SO_2 , umkrystallisiert aus Ä. oder Essigester), in n. NaOH, Krystalle aus W., F. 178°. Bei der Rk. wird ein Teil des Arsinoxyds zu Phenylarsinsäure oxydiert. Durch Red. mit PCl_3 oder SO_2 bei Ggw. von HJ entsteht Diphenylchlorarsin. — *4-Nitrophenylarsinige Säure*, $C_8H_6O_4NAs$, gelbes Pulver, swl. in kohlen-sauren Alkalien, II. in Ätzalkalien, verpufft beim Erhitzen, ohne F. Die Arsinsäure kann auch statt in verd. H_2SO_4 in 250 ccm HCl (D. 1,124) gel. und mit SO_2 behandelt werden, entstehendes 4-Nitrophenylarsindichlorid wird in NaOH gelöst, mit CO_2 freie Säure ausgefällt. — *4,4-Dinitrodiphenylarsinsäure*, $C_{12}H_9N_2As = (C_6H_4NO_2)_2AsO_2H$, aus 4-Nitroaminobenzol und 4-Nitrophenylarsiniger Säure in n.-NaOH hellgelber Nd., aus 50%ig. A. oder Eg., F. 278°, wl. in W. und A., unl. in Ä., Bzl. und Chlf., Alkali- und Erdalkalisalze II. in W. (LIEBIGS Ann. 429. 55—103. 30/9. [8/2.] 1922. Heidelberg, Biochem. Inst.) HABERLAND.

Heinrich Bart, *Bildung aromatischer Arsinsäuren durch Umsetzung von Isodiazokörpern mit Arsenigsäureionen*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 429. 55; vorst. Ref.) Kurzes Ref. nach D. R. P. 250264 (C. 1912. II. 882), nachzutragen ist folgendes: Entgegen den Angaben GUTMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 824; C. 1912. I. 1617), nach welchen Isodiazobenzolkalium u. -natrium mit Arsenit keine Rk. geben sollen, fand Vf., daß unter bestimmten Bedingungen auch aromatische Isodiazokörper zur Rk. zu bringen sind. Es muß dafür gesorgt werden, daß Isodiazotate in wss. Lsg. und die Diazoverbb. als Isodiazohydrate in Lsg. vorhanden sind (Einleiten von CO_2 , Zusatz von Dicarbonaten zwecks Herabsetzung der OH-Ionenkonz.). Infolge des trägeren Reaktionsverlaufs kann die Umbildung bei den Isodiazohydraten auch wegen der geringeren Neigung zur B. von Nebenprod. besser geleitet werden

als bei den n. Diazohydraten. Der von HANTZSCH („Die Diazoverbb.“) betonte nur graduelle Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Syn- und Antidiazokörper bei B. der Azofarbstoffe scheint hier eine gewisse Parallele zu haben. Vf. prüfte diese Frage an isomeren Nitrobenzolisodiazohydraten u. fand, daß sich nicht, wie frühere Literaturangaben erwarten ließen, das Isodiazohydrat in das entsprechende Nitrosamin umlagert, sondern daß sich unter stetiger N-Entw. Arsinsäuren bildeten. Deutlich zeigt sich die Beteiligung der Isoverbb. an der Rk. darin, daß sie auch stattfindet, wenn die OH-Ionenkonz. so stark ist, daß eine Umwandlung der Anti- in die Syndiazoverb. ausgeschlossen ist.

Experimentelles. 2-Nitrophenylarsinsäure, $C_6H_4O_5Na_3$. 7 g 2-Nitroamidobenzol mit 30 ccm HCl (D. 1,126) verreiben, diazotieren, unter Rühren und Kühlen in 50 ccm 98%ig. KOH + 120 ccm W. geben. 70 g festes KOH zufügen, aufkochen, 24 Stdn. stehenlassen. So erhaltenes 2-Nitroisodiazobenzolkalium wird mit Na-Arsenit in durch Einleiten von CO_2 schwach alkal. gemachter Lsg. behandelt. N-Entw. beginnt schon in der Kälte. Rk. nach 24-std. Stehen bei 20° beendet, worauf nach der Oxydationsmethode des Vfs. die Arsinsäure isoliert wird. — 3-Nitrophenylarsinsäure, $C_6H_4O_5Na_3$, aus 3-Nitroisodiazobenzolkalium. — 3-Carboxyphenylarsinsäure, $C_6H_4O_5As$, aus diazotierter 4-Amidobenzoesäure. (LIEBIGS ANN. 429. 103—13. 30/9. [8/2.] 1922. Heidelberg, Biochem. Inst.) HABERLAND.

Heinrich Bart, Zwei neue Synthesen des 3,3'-Diamido-4,4'-dioxyarsenobenzols (sog. Salvarsanbase). Es werden zwei neue Verf. zur Gewinnung einer von Nebenprodd. und Verunreinigungen möglichst freien Salvarsanbase (III.) angegeben. Vf. konnte das von BENDA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3449; C. 1912. I. 223) nicht erhaltene 4-Oxyphenylarsinsäure-3-azobenzol (II.) erhalten aus 4-Monoacetylamido-oxyphenyl-2-azobenzol (I.) durch Verseifen, Diazotieren und Umsetzen mit Natriumarsenit. Red. der entstandenen Arsinsäure mit Hydrosulfit in der Wärme liefert unter Abspaltung von Anilin die Salvarsanbase:



Das Dichlorhydrat der so gewonnenen Base läßt sich erst bei folgendem Verf. frei von schwefelhaltigen Verb. erhalten: 4-Nitro-2-amidophenol wird durch Chlorkohlensäureester in das Urethan verwandelt, durch Hydrosulfit in das Diamidophenolderiv. übergeführt, woraus durch Diazotieren und Umsetzen mit Natriumarsenit 3-Carboxäthylamido-4-oxyphenylarsinsäure erhalten wird, die durch Red. mit unterphosphoriger Säure die entsprechende Arsenoverb. gibt, aus der durch Verseifen die freie Salvarsanbase erhalten wird.

Experimentelles. 4-Oxyphenylarsinsäure-3-azobenzol, $C_{12}H_{11}O_5N_2As$ (II.), aus diazotiertem 4-Amidooxyphenyl-2-azobenzol und Natriumarsenitlsg. in NaOH (3 Stdn. Rühren) über das Mononatriumsalz bronzefarbene Blättchen; l. in CH_3OH und A., wl. in W. — 3,3'-Diamido-4,4'-dioxyarsenobenzol, $C_{12}H_{13}O_5N_4As_2$ (III.), aus vorigem in Sodalsg. durch Red. mit Hydrosulfit unter Zusatz von $MgCl_2$ -Lsg. bei 60°, Rühren und Einleiten von CO_2 . Durch Lösen in methylalkoh. HCl und Einfließenlassen in trockenen Ä. erhält man das Dichlorhydrat (Salvarsan), $C_{12}H_{14}O_4 \cdot N_4Cl_2As_2$, mit geringen S-haltigen Verunreinigungen. — 2-Carboxäthylamido-4-nitrophenol, $C_9H_{10}O_6N_2 = C_6H_5(HNCO_2C_2H_5)(NO_2)(OH)$, aus 4-Nitro-2-amidophenol in Chlf. unter Zusatz von Pyridin und Chlorkohlensäureester unter guter Kühlung. Aus A. oder Aceton, F. 208°, l. in A., Ä., Aceton, in Soda mit goldgelber Farbe; wl. in Bzl., unl. in verd. Säuren. — 3-Carboxäthylamido-4-oxyphenylarsinsäure,

$C_9H_{12}O_6Na_3$. Aus vorigem in NaOH bildet sich durch Red. mit Hydrosulfit bei gewöhnlicher Temp. das Sulfit des 3-Amido-6-oxypheylurethans, das im Vakuum zur Trockne gedampft, diazotiert und zu Natriumarsenitlg. gegeben wird, schwach gelber Nd., farblos nach Kochen mit Tierkohle und W., Nadeln, über 200° Zers. unter Aufschäumen, l. in Soda, CH_3OH und A., wl. in k. W., unl. in Ä., Bzl. und Chlf. — 3,3'-Dicarboxäthylamido-4,4'-dioxyarsenobenzol, $C_{15}H_{20}O_6N_2As_2$, 10 g des vorigen werden versetzt mit 50 ccm unterphosphoriger Säure (D. 1,15) und 50 ccm W., auf dem Wasserbad unter Einleiten von CO_2 erwärmt, bis Substanz in $NaHCO_3$ -Lsg. unl. geworden (ca. 1 Stde.). Schwach gelb, ll. in verd. Alkalien, wl. in Säuren, unl. in Ä., Bzl. und Chlf. Bildet mit konz. Alkalien wl. Salze, die sich erst bei starker Verd. in W. lösen. — 3,3'-Diamido-4,4'-dioxyarsenobenzol, aus vorigem durch Verseifen mit KOH in H-Atmosphäre, Ausfällen durch Neutralisieren mit Essigsäure. So erhaltene Salvarsanbase ist l. in CH_3OH und A. im Gegensatz zu der nach dem Verf. nach EHRlich und BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 756; C. 1912. I. 1619) gewonnenen. Diese Base wie auch daraus hergestelltes Salvarsan zers. sich nicht mit h. KOH unter Luftabschluß. (LEBIGS Ann. 429. 113—22. 30/9. [8.2.] 1922. Heidelberg, Biochem. Inst.) HABERLAND.

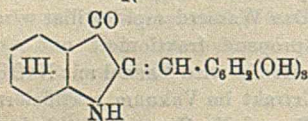
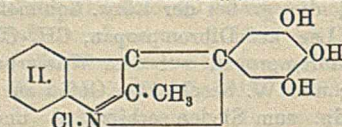
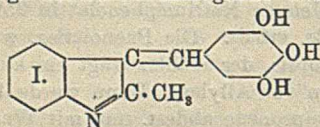
G. Gilta, *Phenoxyderivate des Propans. Krystallographische Untersuchung des Diphenoxyäthans-1,2 und des Diphenoxypropans-1,2*. Vf. studiert die Reaktionsprodd., die er bei der Einw. äquimolekularer Mengen Natriumphenolat in 25%ig. alkoh. Lsg. auf Dibrompropan, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, erhält. Die Phenolatlg. wurde zum Dibrompropan auf dem Wasserbade zugetropft; der Kühler trägt ein kleines mit Br und W. beschicktes Gefäß zur Absorption von Allylen. Dann wurde 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden erhitzt, A. und die Brompropene abdest. und mit Wasserdampf bis zum Erscheinen des Phenols weiter dest. Das Wasserdampfdestillat wird zur Entfernung des A. und geringer Mengen Brompropene fraktioniert und der Rückstand mit dem der Wasserdampfdest. vereinigt. Hierin wird Phenol mit NaOH gebunden, ausgeäthert und der vom Äther befreite Extrakt im Vakuum rektifiziert. Der Rückstand enthielt *Diphenoxyäthan-1,2*, dessen B. auf die Ggw. von Äthylenbromid im Ausgangsmaterial zurückgeht. Aus 12 kg Dibrompropan wurden erhalten:

1-Brompropan	$CH_3 \cdot CH : CHBr$	} 5 kg
2-Brompropan	$CH_3 \cdot CBr : CH_2$	
1-Phenoxypropan	$CH_3 \cdot CH : CH(OC_6H_5)$	50 g
2-Phenoxypropan	$CH_3 \cdot C(OC_6H_5) : CH_2$	10 g
1-Phenoxy-2-brompropan	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2(OC_6H_5)$	} 200 g
1-Brom-2-phenoxypropan	$CH_3 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot CH_2Br$	
1,2-Diphenoxypropan	$CH_3 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot CH_2(OC_6H_5)$	150 g
Allylen	$CH_2 \cdot C : CH$	Spuren

1-Phenoxypropan, Fl. von unangenehm Geruch, Kp_{12} 74—76°, Kp 180—185°, F. —63°, Mol.-Gew. 132, D_{10}^{20} 0,9799, $n_D^{20} = 1,51914$, Mol.-Refr. 41,51. Addiert 2-Atome Br. — 2-Phenoxypropan, Kp 170°. — 1-Phenoxy-2-brompropan u. 1-Brom-2-phenoxypropan entstehen nebeneinander u. können wegen der naheliegenden Kpp. nicht getrennt werden. Das Gemenge hat Kp_{12} 115—116°, Kp 235—240°, Mol.-Gew. 216, D_{10}^{20} 1,3553, $n_D^{20} = 1,54636$, Mol.-Refr. 50,26. Unl. in W. Mit alkoh. KOH entstehen 1- und 2-Phenoxypropan. — 1,2-Diphenoxypropan. Mit Natriumphenolat aus dem Gemenge der Phenoxybrompropene. Kp_{12} 175—178°, F. 32°, Mol.-Gew. 226, farblose Krystalle, orthorhombisch a : b : c = 0,536195 : 1 : 0,619189. Weitere Messungen werden angegeben. Unl. in W., D_{10}^{20} 1,0748, $n_D^{20} = 1,53419$, Mol.-Refr. 68,00. — *Diphenoxyäthan-1,2*, $CH_2(OC_6H_5) \cdot CH_2(OC_6H_5)$, Kp 180—185°, F. 95°, orthorhombisch, a : b : c = 0,460715 : 1 : 1,4518925. Weitere Messungen

werden angegeben. Die Regel von SOLONINA (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 826; C. 99. I. 248), daß Dibromide vom Typus des 1,2-Dibrompropans mit Natriumphenolat keine Phenoxyderiv. geben, gilt also nur annähernd. (Bull. Soc. Chim. Belgique 31. 245—53. Aug./Sept. [1/7.] 1922. Brüssel, Allg. chem. Lab.) SIELISCH.

Karl W. Rosenmund und E. Pfannkuoh, *Zur Kenntnis des Gallusaldehyds und seiner Derivate*. Gallusaldehyd, der sich sehr rein durch Verseifung des äußerst reaktionsträgen *Triacetylderiv.* gewinnen ließ, zeigte nach Bestst. in wss. Lsg. Leitfähigkeit $K = 1,95 \times 10^{-5}$ und molekulare Leitfähigkeit $\Lambda_{100}^{0,3} = 64 = 1,25$, ist also bedeutend weniger sauer als Essigsäure und doppelt so sauer als Pyrogallol. Verss., den Gallusalkohol zu synthetisieren, ergaben, daß die Red. des Gallusaldehyds mit Pd, bezw. Pt Mohr eine braune amorphe M. lieferte, aus der ein nicht krystallisierendes Methyl- (F. 95—105°) und Acetylderiv. (F. 183—185°) hergestellt wurde, wobei Best. des Mol.-Gew. des letzteren auf eine Kondensation von 6 Mol. Gallusaldehyd hinwies. Triacetyl-gallusaldehyd ließ sich nicht reduzieren. — Red. des *Gallusaldehydoxims* führte nicht zum erwarteten Gallylamin, sondern zu *Digallylamin*, $[(OH)_2C_6H_4 \cdot CH_2]_2NH$. Es gelang aber, *Gallylamin* durch Verseifung des aus *Triacetyl-gallusaldehydacetats* entstehenden *Triacetyl-gallylamins* zu gewinnen. Gallylamin, Digallylamin wie auch deren Acetylverb. besitzen ausgesprochen kräftige kontraktionsregende Wrkg. auf den isolierten Meerschweinchenuterus.



Experimentelles. *Triacetyl-gallusaldehyd*, $C_{13}H_{12}O_7 = (CH_3CO \cdot O)_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Aus *Triacetyl-galloylchlorid* im wesentlichen nach ROSEN-MUND und ZETZSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 598; C. 1918. I. 1010) in Xylol, wobei zur Er-

zielung guter Ausbeute (90%) ein vollkommen reiner Katalysator und ein gut gereinigtes Chlorid durchaus nötig sind. F. 107—108°, wl. in k. A., W., CCl_4 , Bzl. und Xylol, l. in Essigester, ll. in Aceton, Chlf. und Eg. Mol.-Gew. 280. Aus der sehr reaktionsträgen Substanz wurde an Derivv. nur erhalten das *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{17}O_8N_2$. Gelbe rhombische Plättchen oder lange Nadeln aus 90- bis 100%ig. Essigsäure, F. 207—208° (geringe Zers.), ll. in h. Eg., Aceton und A., wl. in Bzl., Chlf. und W., violett l. in Alkalien. — *Iribenzoyl-gallusaldehyd*, dargestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN, zähe, gelblichbraune M., ll. in A. und Ä., fast unl. in PAe. und W., identifiziert als *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{34}H_{25}O_8N_2$, gelbe Flocken aus Toluol + wenig PAe., F. 232—233° (Zers.), wl. in A., Ä., Xylol u. W., ll. in Chlf., w. Toluol und Nitrobenzol. — *Triacetyl-gallusaldehyddiacetat*, $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$. Mit Essigsäureanhydrid + Pyridin. Bräunlichgelbe M., aus Chlf. + PAe. Blättchen, F. 166°, unl. in PAe., wl. in k. A., CH_2OH , Xylol, Ä. und W., ll. in Bzl. und Chlf., langsam l. in h. NaOH unter Verfärbung. — *Gallusaldoxim*, $C_7H_7O_4N + H_2O$. Rechteckige Täfelchen aus W., nimmt nach Trocknen sehr rasch 1 Mol. W. auf; Dunkelfärbung ab 160°, Zers. unter Aufschäumen bei 195—200°, wl. in Chlf., Bzl., Xylol, PAe., k. W. und Ä., ll. in A., Aceton und h. W. Gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ die Tanninrk., färbt sich mit KCN violettrot. Mit Essigsäureanhydrid + Pyridin entsteht das *Triacetyl-gallusaldoximacetat*, $C_{15}H_{15}O_8N$. Wird aus Lsg. in wenig Eg. mit W. ausgefällt, F. 126—127°. *3,4,5-Trioxy- ω -nitrostyrol*, $C_8H_7O_5N = (OH)_3C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot NO_2$. Aus Gallusaldehyd und Nitromethan + etwas Methylaminhydrochlorid u. N_2CO_3 . In wenig A. oder Aceton gel., mit W. ausgefällt rötlichgelbe Nadeln oder rote Balken, die 1 Mol. W.

enthalten, die erst über P_2O_5 bei 70° abgegeben werden. Ab 160° Zers., die bei $180-185^\circ$ unter Gasentw. vollständig ist. Intensiv rot l. in Alkalien (bald Zers.), sl. in A., Aceton, l. in Essigester, Eg., wl. in Ä., Chlf., Bzl.-KW-stoffen und W. — *Acetyl-p-oxy- ω -nitrostyrol*, $C_{10}H_7O_4N = (CH_3CO \cdot O)C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$. Aus p-Oxy- ω -nitrostyrol. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 163° , unl. in W., PAe., wl. in Ä., ll. in h. A., Bzl., Eg. und Aceton. — *Diacetyl-3,4-dioxy- ω -nitrostyrol*, $C_{12}H_{11}O_6N$. Aus 3,4-Dioxynitrostyrol. F. 127° . — *Triacetyl-3,4,5-trioxy- ω -nitrostyrol*, $C_{14}H_9O_8N$. Aus A., verd. Essigsäure, Bzl. oder Xylol farblose Nadeln, F. 183° (teilweise Rotfärbung), wl. in PAe., Ä., W., ll. in Aceton, Chlf., Essigester. — *Digallylaminchlorhydrat*, $C_{14}H_{18}O_6NCl$. Aus Gallusaldoxim mit $H_2 + Pd-BaSO_4$, dann Versetzen mit HCl. F. $208-210^\circ$, ll. in W., l. in CH_3OH , A. und Aceton, wl. in anderen Lösungsm. $FeCl_3$ färbt vorübergehend schmutzig blaugrün. *Pikrat*, $C_{20}H_{18}O_{12}N_4$, gelbe Nadeln, ll. in A. und W., wl. in Bzl., PAe., Sintern unter Zers. bei $150-153^\circ$ ohne späteren F. Das freie *Digallylamin*, in Lösungsm. swl., färbt sich an der Luft rasch tiefbraun. — *Triacetylgallylaminchlorhydrat*, $C_{13}H_{16}O_6NCl$. Aus Triacetylgallusaldoximacetat mit $H_2 +$ Katalysator. Nadeln aus A. + Xylol, F. $196-197^\circ$ unter Aufschäumen, ll. in W., A., Eg., wl. in Aceton, Essigester, Bzl., Xylol. — *Gallylaminchlorhydrat*, $C_7H_{10}O_2NCl = (OH)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Krystallwäzchen aus $CH_3OH + \dot{A}$, F. $225-226^\circ$ (Zers.), ll. in W., wl. in CH_3OH , A., kaum l. in Aceton, Ä., unl. in Bzl. Gibt mit $FeCl_3$ blaue Färbung mit violettem Ton, KCN-Lsg. färbt orangegeb. Isolierung der freien Base gelang nicht. — *3,4,5-Trioxyphenyl- α -methyl- β -indolyden]-methanhydrochlorid*, $C_{15}H_{11}O_3NCl$ (vgl. I.). Aus Gallusaldehyd und Methylketol in alkoh. HCl. Gelbrote Nadeln aus w. verd. HCl, l. in W., A., Aceton, kaum l. in HCl, Ä., Bzl. Ab 140° Dunkel-färbung, bei etwa 170° Zers. Gibt mit Chloranil den *Farbstoff II*, tiefblauviolette Flocken, l. in W., ll. in Aceton und A., färbt Wolle leuchtend hell gelblichrot, tannierte Wolle in verd. wss.-alkoh. Lsg. zart blauviolett. Seide bräunlichrot. — *Indogenid des Gallusaldehyds*, $C_{15}H_{11}O_4N$ (III.). Aus Gallusaldehyd und Indoxylsäure in A. + HCl. Dunkelbraunrote Krystallflocken aus W., F. $110-115^\circ$ (Zers.), ll. in den meisten organischen Lösungsm. außer PAe., Alkalien lösen violett. Wolle (tanniert) und Seide werden je nach Konz. hellgelbbraun bis braunrot und violett, mit Tonerde gebeizte Seide mehr rot gefärbt. — *Gallusaldehydcyanhydrin*, $C_8H_7O_3N$. Aus Gallusaldehyd mit HCN. Bräunlichgelbe Krystallwäzchen, sl. in W., A., Aceton, l. in Ä., unl. in Bzl. und PAe. Zers. (Schäumen) $150-160^\circ$. — *Tetraacetylgallusaldehydcyanhydrin*, $C_{12}H_{11}O_8N$. Weiß, F. 135° , ll. in A., Aceton, Bzl., Eg., l. in Ä., unl. in W. und PAe. — *Triacetylprotocatechualdehydcyanhydrin*, $C_{14}H_{13}O_8N = (CH_3COO)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. Durch Acetylierung des entsprechenden Cyanhydrins. Aus verd. Essigsäure trapezförmige Balken, F. 112° , wl. in Ä., W., l. in Bzl., ll. in A. und Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2357-72. 16/9. [24/6.] 1922. Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

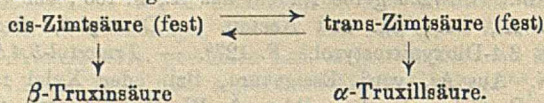
BEHRLE.

M. Nierenstein, *Notiz zur Acidität des Gallusaldehyds*. Vf. gab an (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122; C. 1909. I. 1558), daß *Gallusaldehyd* bei der Hydrolyse des Gallotannins entsteht, wogegen nach ROSENMUND und ZETSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 602; C. 1918. I. 1010) die von ihnen vermutete hohe Acidität dieses Aldehyds sprach. Da ROSENMUND u. PFANKUCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2357; vorst. Ref.) die Unrichtigkeit dieser Vermutung nachweisen, ist wohl auch obige Kritik hinfällig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3581. 11/11. [5/10.] 1922. Bristol.)

BEHRLE.

Hans Stobbe und **Franz Karl Steinberger**, *Lichtreaktionen der trans- und cis-Zimtsäuren*. Gegenüber Prioritätsansprüchen von DE JONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 463; C. 1922. I. 958) geben Vf. an, daß STOBBE u. POGOSSIANZ (Dissertation, Leipzig 1912) schon 1911 Belichtungsverss. mit den isomeren cis-Zimtsäuren

anstellen, deren Ergebnisse 1919 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 666; C. 1919. III. 17) veröffentlicht wurden, so daß DE JONG und STOBBE unabhängig voneinander und anscheinend gleichzeitig feststellten, daß bei der Sonnenbestrahlung der cis-Zimtsäure neben β -Truxinsäure auch trans-Zimtsäure und α -Truxillsäure entstehen, wofür Vff. jetzt das Schema geben:

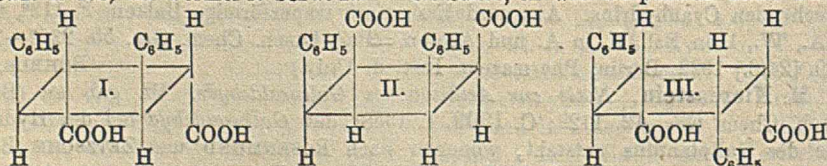


allo-Zimtsäure, dargestellt teilweise nach PAAL und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3930; C. 1909. II. 1807), als Fl. an der Quarzlampe lange belichtet, ergab weitgehende Isomerisierung zur *trans-Zimtsäure*, so daß allgemein gesagt werden kann, daß beim Belichten von Zimtsäure im fl. Zustand, in Lsg. oder in Schmelze, nur Isomerisierung, aber keine Polymerisation erfolgt. Verss. an trans-Säure zeigten, daß hierbei Strahlen von 270–320 $\mu\mu$ die Hauptwrkg. zuzuschreiben ist, daß aber auch die Strahlen unter 270 u. über 320 $\mu\mu$ nicht ohne Einfluß sind.

Belichtung von Zimtsäuren im festen Zustand führte zu folgenden Resultaten:

	α -Truxillsäure	β -Truxinsäure	Dimers (total)
cis-Säure, 200 Stdn., Lampenlicht	—	4,4%	4,4%
„ „ 196 „ Sonnenlicht	20,1%	50,9	71,0 „
trans-Säure, 364 Stdn., Lampenlicht	2%	—	2 „
„ „ 161 „ Sonnenlicht	85,7%	—	85,7 „

Diese Verss., zusammengenommen mit entsprechend ausgewerteten Ergebnissen von DE JONG und STOERMER und FOERSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1263; C. 1919. III. 565) und einigen an nicht umkrystallisierter gewöhnlicher trans-Säure ausgeführten, lehren, daß die *cis-Säure* immer und meist überwiegend β -Truxinsäure liefert, daß aber auch, und zwar bei längerer Belichtung, die Isomerisierung zur *trans-Säure* mit nachfolgender Polymerisierung zur α -Truxillsäure erfolgt. — DE JONG nimmt an, daß bei der Photosynthese der β -Truxinsäure 1 Mol. dieser Säure sich aus je 1 Mol. cis- und trans-Zimtsäure bildet, wogegen Vff. aus Belichtungsverss. an Gemischen gleicher Gewichtsteile von cis- und trans-Säure erweisen, daß die der cis-Säure beigemengte trans-Säure keine Vermehrung der β -Truxinsäure bewirkt hat, daß also, entgegen der DE JONGSchen Voraussetzung, ein Mol. β -Truxinsäure allein aus 2 Mol. cis-Säure gebildet wird. Dementsprechend lehnen Vff. auch die DE JONGSche Raumformel (III) für β -Truxinsäure ab und entscheiden sich mit STOERMER und SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 87; C. 1921. I. 493) für Formel I. bzw. II. — cis-Säure, in wss. Suspension unter Zusatz



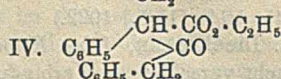
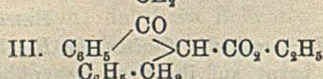
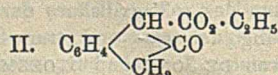
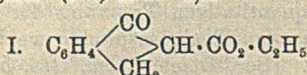
von etwas HCl an der Sonne belichtet, ergab reichliche Mengen β -Truxinsäure u. Benzaldehyd, welche Autoxydation auch beim Belichten von Gemischen der cis- und trans-Säure neben beträchtlicher B. von Harz festgestellt wurde. Die Beobachtung, daß während des Belichtungsvorganges durch Isomerisierung frisch gebildete trans-Säure viel langsamer polymerisiert wird als in Pulverform beigemengte Säure, erklären Vff. durch die fortschreitende Änderung des Absorptionsvermögens der belichteten Krystalle. — Vff. sprechen die beiden Modifikationen (α und β) der trans-Zimtsäure als 2 Formen einer dimorphen Zimtsäure an und

suchen die Tatsache, daß beide Modifikationen bei Belichtung verschiedene Derivv. liefern, dadurch zu verdeutlichen, daß diese Photorck. nicht in Lsgg. oder Schmelzflüssen, sondern in Krystallen mit deren verschiedenem Verh. gegenüber dem Licht je nach der Achsenrichtung vor sich gehen. Dementsprechend finden sie die Sätze von DE JONG, „daß die trans-Säure α - u. β -Truxillsäure geben kann“ u. daß „das Entstehen von β -Truxillsäure aus allo-Zimtsäure nicht direkt, sondern indirekt über die trans-Säure vor sich geht“ in solcher Verallgemeinerung nicht zutreffend. Sie betonen auch gegenüber DE JONG, daß das Flüssigwerden der allo-Säure bei Temp. über 60° vornehmlich maßgebend ist für das photochemische Entstehen der α -Truxillsäure daraus. — Zur quantitativen Trennung der bei der Belichtung der cis- und trans-Säuren entstehenden Reaktionsprodd. werden die Verf. von DE JONG und STOERMER kombiniert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2225 bis 2245. 16/9. [15/5.] 1922.)

BEHRLE.

W. Dieckmann, *Über Ketoenolgleichgewichte und die Claisensche Regel*. Vf. untersucht verschiedene Verbindungsklassen in bezug auf ihr Verh. gegenüber der CLAISENSchen Regel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1763. LIEBIGS Ann. 277. 296), die besagt, daß bei Ketoenolisomeren analoger Konst. die Enolform um so begünstigter ist, je stärker sauer die Acylgruppen sind. Als Maß für die Enolisierungstendenz benutzt er die Enolkonstante E nach einer von K. H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 828; C. 1914. I. 1554) erkannten und in den meisten Fällen recht gut bestätigten Beziehung $K = E \times L$, worin K die Gleichgewichtskonstante und L die „desmotrope Konstante“ des Lösungsm. (= dessen enolisierender Wrkg.) bedeutet. E einer Substanz gibt das Verhältnis von deren K zum K von Acetessigester im selben Lösungsm. an. — Die COOCH_3 - u. COOC_2H_5 -Gruppe haben gleiche Acidität, aber nach K. H. MEYER ungleiche enolisierende Kraft. Diesen Befund korrigiert Vf. dahin, daß beide Gruppen dieselbe enolisierende Kraft haben, daß aber der in ihrem Enolgehalt vorhandene erhebliche Unterschied — *Acetessigester* z. B. enthält im Gleichgewicht 7,4% Enol, *Acetessigsäuremethylester* 5%, *Benzoylessigsäureäthylester* 21,4% Enol, *-methylester* 18,5% — sich dadurch erklärt, daß die Gleichgewichtsester als Lsgg. der Enolester in den Ketoestern aufzufassen sind, und daß der Ketoäthylester die Enolform in höherem Maße begünstigt (größeres L) als der Ketomethylester. Dazu stimmt, daß die desmotrope Konstante für *Essigsäureäthylester* 0,164 beträgt, für den *Methylester* 0,111, die sich also wie 1,47:1 verhalten, fast dasselbe Verhältnis wie bei den beiden Acetessigestern (1,48:1). Entsprechende Gleichheit dieser Verhältniszahl findet sich bei den *Benzoesäure-* und *Benzoylessigsäureäthyl-* und *-methylestern* (1,22:1) — Abweichung von der CLAISENSchen Regel zeigen die Monomethylderivv. der Acylmethane, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$, da hier Ersatz von Acetyl durch Benzoyl eine starke Herabsetzung der Enolkonstante bewirkt. Die ca. 1%ig. alkoh. Gleichgewichtslsg. des γ -*Methylacetylacetons* enthält ca. 34% Enol ($E = \text{ca. } 3,9$), die des *Methylbenzoylacetons* 7% Enol ($E = 0,6$), die des *Methyldibenzoylmethans* ca. 0,3% Enol ($E = \text{ca. } 0,02$). Dieselbe Abweichung findet sich bei den Triacylmethanen, $\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{R})_3$, wo für Acetyldibenzoylmethan $E = \text{ca. } 78$, während für *Tribenzoylmethan* $E = \text{ca. } 10$. (Bei letzterem sind die Löslichkeitsangaben von CLAISEN (LIEBIGS Ann. 291. 93) dahin zu verbessern, daß 0,014 g — statt 0,14 g — in 100 g A. bei 20° sich lösen.) — Die Spannungsverhältnisse im Cyclopentan- u. -hexanring scheinen es mit sich zu bringen, daß auch hier die CLAISENSche Regel versagt. Der stärker saure β -*Cyclopentanocarbonsäureester* zeigt im Gleichgewicht 4,5% Enol ($E = 0,23$), während β -*Cyclohexanocarbonsäureester* 76% Enol ($E = \text{ca. } 12$) aufweist. Für β -*Cycloheptanocarbonsäureäthylester* von derselben Acidität wie die vorige Verb. wurde die Enolkonstante E zu ca. 1,2 und für *Camphocarbonsäureäthylester* E zu 0,04 (im Gleichgewicht 0,5% Enol) bestimmt. — Mit der CLAISENSchen Regel im

Einklang ist, daß die Äthylester der Cyclopentadion-2,3-mono-1- u. -dicarbonsäure-1,4 wie deren 5-Phenylderiv. als Enole beständig sind. — α -Hydrindon- β -carbonsäure-äthylester (I.) mit $E = \text{ca. } 2,4$ ist als relativ schwache Säure mit Alkali in wss.-alkoh. Lsg. nicht titrierbar, während der β -Hydrindon- α -carbonsäureäthylester (II.) in der alkoh. Gleichgewichtslsg. fast ganz enolisiert ist — also sehr große E besitzt — u. quantitativ als einbasische Säure titriert werden kann. Die acyclischen Analogen dieser Ester zeigen stark verringerte Acidität und wesentlich erniedrigte Enolkonstanten, für Benzylbenzoylessigester (III.) ist $E = \text{ca. } 0,3$ u. für α, γ -Diphenylacetessigester (IV.) $E = 3,6$.



Experimentelles. Die Bromtitration der 1,3-Dicarbonylverb. ($\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$) und deren Monoalkylderiv. nach K. H. MEYER u. SCHOELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1412; C. 1920. III. 665) lieferte nach in einzelnen Fällen modifizierter Weise gute Resultate. — Acetessigsäureäthyl- und -methylester. Die ca. 1%ig. Gleichgewichtslsg. in denselben Lösungsm. zeigen denselben Enolgehalt ($E = 1$): bei 20° in A. 11%, in CH_3OH 6%, in Bzl. 18%, in Essigester 14,1%, in Essigsäuremethylester 10%, in Benzoesäureäthylester 15,5°, in Benzoesäuremethylester 13,1% Enol. Im Gleichgewicht bei 20° enthält der Äthylester 7,4% Enol, der Methylester 5%, also Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten 1,48 : 1. — Benzoylessigsäureäthyl- und -methylester. Die ca. 1%ig. Gleichgewichtslsg., die bei beiden Estern auf einige Zehntelprozent übereinstimmten ($E = 2,6$), ergaben folgende Enolgehalte: in A. 24%, in CH_3OH 14,5%, in Bzl. 34%, in Essigester 29,5%, in Essigsäuremethylester 21,9°, in Benzoesäureäthylester 32,2%, in Benzoesäuremethylester 28%. — Methylbenzoylacetone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Zur völligen Reinigung nach der Darst. aus Benzoylacetone ist mit k. Alkali so lange auszuschütteln, bis die äth. FeCl_2 -Lsg. rein bläuliche Farbrk. gibt. Kp.₂₀ 152°, Enolgehalt beim Gleichgewicht 5,7%. Die ca. 1%ig. Gleichgewichtslsg. bei 20° in A. zeigt 7% Enol, in CH_3OH 3,7% (woraus $E = \text{ca. } 0,6$), hingegen in Hexan 19,2% Enol (woraus $E = \text{ca. } 0,24$). — Methyl-dibenzoylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{CHCH}_2$. Darst. nach BEYME (Dissertat., Leipzig 1900) aus Dibenzoylmethan mit überschüssigem CH_3J + der berechneten Menge NaOC_2H_5 in sd. A. bis zu neutraler Rk. Aus A. F. 82–83°, nach Waschen mit oxalsäurehaltigem Ä. F. 85°. Die alkoh. FeCl_2 -Lsg. gibt keine Farbrk., alkoh. Cu-Acetat keinen Nd., es wird kein Br addiert, es liegt also reines Keton vor. Gleichgewichtslsg. in CH_3OH 0,15% Enol, in A. 0,3% (woraus $E = \text{ca. } 0,023$); in Hexan ca. 1,6% (woraus $E = 0,016$). Beim Eintragen der Lsg. in alkoh. NaOC_2H_5 in k. verd. Mineralsäure scheidet sich die Enolform ab, farblose Blättchen aus A. (worin weniger l. als die Ketoform), F. 110°. Mit alkoh. FeCl_2 bläulicht, wird mit verd. KOH aus der äth. Lsg. herausgeholt, mit wss. Cu-Acetat fällt das lichtgrüne Cu-Salz, aus Chlf. F. 245°. In CH_3OH und A. schwerer, in Hexan leichter l. als die Ketoform (genaue Zahlen im Original, aus denen sich nach dem VAN'T HOFF-DIMROTHSchen Satz [LIEBIGS Ann. 377. 135; C. 1911. I. 154] die absolute Gleichgewichtskonstante zu etwa 0,01 ergibt). — Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester-1, Kp.₁₁ 103°, Enolgehalt 4,5%; ca. 1%ig. Gleichgewichtslsg. zeigt in CH_3OH 3,4%, in A. 6,4%, in Bzl. 9,2%, in Hexan 31% Enol, woraus Enolkonstante $E = \text{ca. } 0,5$. Die Enolform entsteht beim Eintragen des in KOH gel. Gleichgewichtsesters in k. turbinierte verd. H_2SO_4 als Öl, das schnell zu Krystallen

erstarrt, beim Aufbewahren Verflüssigung. In alkoh. Lsg. hatte sich in 24 Stdn. wieder Gleichgewicht eingestellt. — *Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1*, Kp_{11} 106°, Enolgehalt 76%, ca. 1% ig. Gleichgewichtslsg. ergibt in Ameisensäure 13,2%, in CH_3OH 42,5%, in Eg. 42,75%, in A. 60%, in Bzl. 72,51% Enol, woraus $E = ca. 12$. Enolform wurde nicht kristallisiert erhalten. — *Cycloheptanon-2-carbonsäureäthylester-1*. Aus Korksäureäthylester mit Na-Pulver + etwas A. bei 120–140° (4 Stdn.). Rohprod., Kp_{12} 110–115°. gab mit konz. wss. Cu-Acetat das *Cu-Salz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Cu$, aus Bzl.-Bzn. lichtgrüne Krystalle, F. 195°. Daraus der reine Enolester, der beim Aufbewahren den Gleichgewichtsester mit ca. 18% Enol ergibt, Enolgehalt ca. 14% in ca. 1% ig. alkoh. Lsg., woraus $E = ca. 1,3$. Gibt ein farbloses Na-Salz und mit Phenylhydrazin das *1-Phenyl-3,4-cycloheptanopyrazolon-5*, $C_{14}H_{15}ON_2$, aus A. Nadeln, F. 210°. — *1-Phenyl-3,4-cyclohexanopyrazolon* hat nicht F. 165° (LIEBIGS Ann. 317. 103; C. 1901. II. 630), sondern F. 180°. — *Cyclopentadien-1,3-diol-2,3-dicarbonsäureäthylester-1,4* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 965) war als Dienol titrierbar, ebenso dessen *5-Phenylderiv.* — *Cyclopenten-1-ol-2-on-3-carbonsäureäthylester-1*, $C_8H_{10}O_4$, aus dem Dicarbonsäureester in sd. wss. Essig- oder Ameisensäure, bis CO_2 -Abspaltung aufhört. Aus Gasolin oder W. Krystalle, F. 52°, als Monoenol titrierbar. *Bisphenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_2N_4$, aus A. gelbe Krystalle, F. 138°. — *5-Phenylcyclopenten-1-ol-2-on-3-carbonsäureäthylester-1*, $C_{14}H_{14}O_4$ (aus obigem 5-Phenylderiv.), F. 102°, ll. in A., Bzl., Ä., wl. in Lg. u. W., in alkoh.-wss. Lsg. als einbasische Säure titrierbar, nimmt in alkoh. Lsg. ein Mol. Br auf. *Bisphenylhydrazon*, $C_{20}H_{22}O_2N_4$, aus A. F. 181°. *Methylchinoxalinderiv.* (*Methylchinoxalino-2,3-cyclopentancarbonsäureäthylester-1*), $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Mit o-Toluylen-diamin. Gelbe Krystalle, F. 123°. — *α-Hydrindon-β-carbonsäureäthylester* (I). Aus Hydrozint-o-carbonsäureester mit Na in Xylol, Kp_{20} 185°, Enolgehalt ca. 25%, die ca. 1% ig. Gleichgewichtslsg. hat in CH_3OH 14%, in A. 23,3% Enol, woraus $E = ca. 2,4$. *Cu-Salz*, aus Bzl. oder Chlf. F. 195–199°. — (*enol*)-*β-Hydrindon-α-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$ (II). Aus o-Phenylendiessigester mit Na in Bzl. oder mit alkoh. $NaOC_2H_5$. Aus A. Krystalle, F. 68–69°. Mit $FeCl_3$ kornblumenblaue Farbrk.; wird der äth. Lsg. durch Sodalg. entzogen. *Cu-Salz*, graubraun, F. ca. 222°, addiert 1 Mol. Br. — *α,γ-Diphenylacetessigsäureäthylester* (IV.). Die stabile Form, F. 80–81° (VOLHARD [LIEBIGS Ann. 296. 1] gibt 78–79°), ist die *Ketoform*. Die *Enolform* wird daraus über das Na-Salz erhalten, aus A. Blättchen F. 53°, die bei der Enoltitration 1 Mol. Br aufnehmen. In Lösungsm. leichter l. als die *Ketoform*. In alkoh. Lsg. intensiv blauviolette $FeCl_3$ -Rk. Bei 100° stellt sich allmählich das Gleichgewicht zu 18,8% Enol ein. Beide Formen geben dieselben Gleichgewichtslsg. in CH_3OH 19%, in A. 31%, in Bzl. 44,5% Enol, woraus $E = ca. 3,6$. — *Benzylbenzoylessigsäureäthylester* (III). Durch Benzylierung von Benzoylessigsäure. Kp_{14} 220°, Enolgehalt ca. 4%, die ca. 1% ig. Gleichgewichtslsg. in A. enthält ca. 4,1% Enol, woraus $E = ca. 0,33$. Enolisierung über das Na-Salz ergab einen nicht kristallisiert erhaltenen Ester von 88% Enolgehalt mit intensiv blauvioletter $FeCl_3$ -Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2470–91. 16/9. [22/4.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.)

BEHRLE.

Robert Behrend und Paul Herrmann, Über Abkömmlinge des Dulcins. Vff. stellten Abkömmlinge der *1-Oxy-4-carbamidbenzol-2-carbonsäure* dar, um sie auf süßen Geschmack zu prüfen.

Experimentelles. *Methylsalicylsäure*, $C_8H_8O_3$, wurde nach dem Verf. von GRAEBE (LIEBIGS Ann. 340. 209; C. 1905. II. 472) dargestellt. — *Nitromethylsalicylsäure* (*1-Methoxy-4-nitrobenzol-2-carbonsäure*), $C_8H_8O_3N$, durch halbständiges Erwärmen von Methylsalicylsäure mit der fünffachen Menge HNO_3 (D. 1,4) auf 80°. Gelbe Nadeln, l. in 18 Tln. sd. W., F. 148–149°. Geschmack sehr bitter. — *Aminomethylsalicylsäure* nach D. R. P. 71258, 88,9% Ausbeute. — *1-Methoxy-4-carb.*

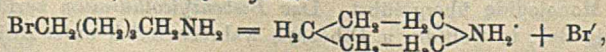
amidbenzol-2-carbonsäure, $C_9H_9O_4N_2 = (CH_3O)(COOH)C_6H_5 \cdot NHCONH_2$, aus vorigem in W. und $2\frac{1}{2}$ Mol. cyansaurem Kali. Aus 50% igem A. Nadelchen, F. $202-203^\circ$, l. in 125 Tln. h. W., 400 Tln. k. W., A., CH_3OH , wss. Aceton. Wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Geschmack der Lsgg. schwach sauer. Na-Salz in A. schwach süß, in W. geschmacklos. *Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$, silberglänzende Nadeln, F. $191-192^\circ$, ll. in A., wl. in sd. W. und organ. Lösungsm., Lsgg. schmecken bitter. — *Di-[1-methoxybenzol-2-carbonsäure]-4-carbamid*, $C_{17}H_{16}O_7N_2 = (CH_3O)(COOH)C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(COOH)(OCH_3)$, beim Erhitzen von Aminomethylsalicylsäurechlorhydrat (1 Mol.) mit Harnstoff ($2\frac{1}{2}$ Mol.) in schwach saurer, wss. Lsg., F. 243° (Zers.), unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in h. W., l. in wss. Aceton und Alkalien, geschmacklos. *Na-Salz*, $C_{17}H_{14}O_7N_2Na$, ll. in W., schmeckt schwach salzig. — *1-Methoxy-4-thiocarbamidbenzol-2-carbonsäure*, $C_9H_9O_3N_2S$, durch Eindampfen äquivalenter Mengen Aminomethylsalicylsäurechlorhydrat und Rhodanmon in W. Derbe, farblose Krystalle aus W., F. $205-206^\circ$, fast unl. in k. W., ll. in starken Mineralsäuren, Alkalien und A. Verd. Lsgg. werden durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt, Geschmack schwach sauer. — *Äthylsalicylsäureäthylester*, nicht nach GÖTTIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1475) und FREER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 47. 224), sondern nach KRAUT (LIEBIGS Ann. 150. 2), mit Baryhydrat verseift. Freie Säure, F. $19-22^\circ$, l. in absol. A. — *Nitroäthylsalicylsäure (1-Äthoxy-4-nitrobenzol-2-carbonsäure)*, $C_9H_9O_5N$, aus vorigem durch k. HNO_3 (D. 1,4), l. in W., F. $160-166^\circ$. — *Aminoäthylsalicylsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, $75,7\%$ Ausbeute. — *1-Äthoxy-4-carbamidbenzol-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$, B. analog der Methylverb., farblose Nadelchen aus W., F. $195-196^\circ$, l. in 40 Tln. h. W. und 660 Tln. k. W., CH_3OH , A., Aceton, unl. in Ä., Bzl., Chlf. Lsgg. mit $FeCl_3$ blauviolett. Wss. und alkoh. Lsgg. schmecken schwach sauer. *Na-Salz*, $C_{12}H_{11}O_4N_2Na$, zerflüchtliches Krystallmehl, wss. und alkoh. Lsgg. schwach süß schmeckend, Geschmack bleibt lange auf der Zunge, erregt leicht Übelkeit. *Äthylester*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, F. $179,5-180,5^\circ$, l. in 120 Tln. sd. W., wl. in k. W., Ä., l. in A., unl. in Bzl. u. Alkalien. Keine Färbung der Lsg. mit $FeCl_3$. Wss. und alkoh. Lsgg. schmecken bitter. — *1-Äthoxy-4-thiocarbamidbenzol-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_3N_2S$, Nadeln aus W., F. $182-183^\circ$, l. in A., sd. W., wl. in k. W., unl. in den übrigen organ. Lösungsm. Geschmack schwach sauer. — *1-Äthoxy-4-nitronaphthalin*, $C_{12}H_{11}O_3N$, durch Nitrieren von α -Naphtholäther nach HENRIQUES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3059), Krystalle aus 96% ig. A., F. 116° . — *1-Äthoxynaphthalin-4-carbamid*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, aus salzsaurem Amino- α -naphtholäther in k. W. und Kaliumcyanatlg. ($2\frac{1}{2}$ Mol.); farblose Nadelchen, sintern stark bei $205-207^\circ$, F. $264-265^\circ$ (Zers.), fast unl. in W., Ä., Chlf., wl. in h. Bzl., l. in A. und Aceton, alkoh. Lsg. schmeckt bitter. — *1-Äthoxynaphthalin-4-thiocarbamid*, $C_{13}H_{14}ON_2S$, Nadelchen, F. $210,5-211,5^\circ$, ll. in Aceton u. Chlf., l. in A. u. Bzl., wl. in W. und Ä., Geschmack der alkoh. Lsg. sehr bitter. (LIEBIGS Ann. 429. 163-74. 12/10. [10/4.] 1922. Hannover, Techn. Hochsch., Organ. Lab.) HABERLAND.

W. Herz und Paul Schuftan, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Tetralin und Dekalin*. Spuren von W. konnten aus Tetralin und Dekalin nur durch Dest. im Vakuum über metallischem Na beseitigt werden. Die weitere Reinigung und Best. der Kpp. erfolgte durch mehrfache Fraktionierung mit Golodetz-Aufsatz; die Temp. wurden mit reichgezeichneten abgekürzten Thermometern (Firma Dr. SIEBERT und KÜHN), die sich vollständig im Dampf befanden, gemessen; Kp. Tetralin $207,3^\circ$; Dekalin $191,7^\circ$. Nach SCHROETER (LIEBIGS Ann. 426. 1; C. 1922. I. 556) gereinigte Proben stimmten in den Konstanten mit den anderen Werten überein. Die Dampfdrucke wurden durch Best. der Kpp. bei verschiedenen Drucken ermittelt. Sie sind in einer Tabelle zusammengestellt. Mit der Näherungsformel von VAN LIEMPT ausgewertet, entsprechen sie in einem beträchtlichen Intervall einer Geraden. Die daraus berechnete molekulare Verdampfungswärme ist Tetralin 10482 cal., Dekalin

9813 cal. Die *ebullioskopischen Konstanten* 5773 und 6036 liegen sehr hoch und lassen die Fl. zu Bestst. des Mol.-Gew. besonders geeignet erscheinen. Die mit Anthracen gefundenen stimmen mit den berechneten überein. Die *spezifische Wärme* wurde mittels einer Hg-Kalorifere in einem WEINHOLDSchen Gefäß gemessen: Tetralin 0,403; Dekalin 0,395. FF. Tetralin -35° ($\pm 0,5^{\circ}$); Dekalin -124° ($\pm 2^{\circ}$). Die mittels des OSTWALD-SPRENGELschen Pyknometers bestimmten *DD.* sind in einer Tabelle aufgeführt. Ausdehnungskoeffizient zwischen 15 und 25° : Tetralin 0,00078; Dekalin 0,00086; die daraus berechnete *kritische Temp.*: Tetralin 789° ; Dekalin 724° . *Innere Reibung* siehe Tabelle im Original. Die *Oberflächen-spannungen* wurden nach RAMSEY und SHIELDS (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 433) in einem etwas abgeänderten App. von ELLENBERGER, der aus einer 10 mm weiten Röhre mit zwei angeschmolzenen Capillaren bestand, die oben und unten mit dem Hauptrohr in Verb. waren, bestimmt (Tabelle im Original). Beim Kp. ist die molekulare Oberflächenenergie: Tetralin 512,9; Dekalin 505,1. Verschiedene Berechnungen zeigen, daß sich die von HERZ (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 202; C. 1921. III. 1383) veröffentlichten Formeln bewähren. Es wurde ferner der *kritische Druck*, die *kritische Dichte*, das *kritische Molvolum* und die *Verdampfungswärme* (Tabellen im Original) berechnet. — Es wurden die *Verteilungskoeffizienten* für J und CH_3COOH zwischen Tetralin oder Dekalin und W., für HgCl_2 und Pikrinsäure zwischen Tetralin u. W. bestimmt. — Tetralin u. CH_3OH sind nur beschränkt mischbar; A. u. Butylalkohol mischen sich mit Tetralin in jedem Verhältnis. Zwischen Dekalin und CH_3OH oder A. sind keine Mischungen herstellbar. Dekalin und Butylalkohol mischen sich völlig. Es wurden die *DD.* und spezif. inneren Reibungen der Gemische bei 25° bestimmt. Bei Tetralin- CH_3OH ist eine aus $1 : \eta$ und dem Prozentgehalt konstruierte Kurve geradlinig; bei Tetralin-A. ist die Kurve schwach gekrümmt. Bei den Butylalkoholgemischen findet man ein Maximum bei 1 Mol. Butylalkohol + 2 Mol. Tetralin und 1 Mol. Butylalkohol + 1 Mol. Dekalin. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 269—85. 24/5. [März] 1922. Breslau, Univ.) JUNG.

Fritz Mayer und Adolf Sieglitz, *Berichtigung zu unserer Arbeit „Untersuchungen und Ringschlüsse in der Reihe der Methylnaphthaline“*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1835; C. 1922. III. 612.) Naphthalin-1,4-dicarbonsäure ist schon von SCHOLL u. NEUMANN dargestellt worden. F. 309° (statt 288°). — 1-Methyl-4-benzoylnaphthalin entsteht auch aus 1-Methylnaphthalin und Benzoylchlorid. F. $74-75^{\circ}$ (nicht $174-175^{\circ}$). — 4-Methylperibenzanthron, F. $193-194^{\circ}$ (nicht 115°). — 2-Methyl-1-benzoylnaphthalin, Kp.₁₅ $140-145^{\circ}$ (nicht $240-245^{\circ}$). Eine weitere Berichtigung ist im Ref. bereits berücksichtigt, dagegen haben Vff. vergessen, die im Ref. ebenfalls schon ausgeführte Richtigstellung der Formel des 2,3-Diäthyl-4,5-benzoidens zu erwähnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2940. 16/9. [11.8.] 1922. Frankfurt a. M.) POSNER.

H. Freundlich und R. Bartels, *Zur Kinetik von Reaktionen, bei denen Halogenatome aus der inneren Wirkungssphäre in die äußere treten*. (Vgl. FREUNDLICH u. PAPE, Ztschr. f. physik. Ch. 88. 458; C. 1914. I. 1912.) Es wurde die *Geschwindigkeit der Umwandlung von Purpureochrombromid und -jodid in die Roseoverbb.*: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]^{++} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++} + \text{Br}'$, und von ϵ -Brom- und ϵ -Jodamylamin in Piperidinbrom-, bezw. -jodhydrat:



nach dem Verf. von FREUNDLICH und PAPE verfolgt und mit den früher untersuchten Rkk. verglichen. Sie lassen sich alle nach einer Gleichung erster Ordnung berechnen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind abhängig von der Natur des Halogenatoms, wie von der des Kernatoms. Sie steigen ausgesprochen bis zum mehr als 1000-fachen in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$, weniger (in der Cl-Reihe auf

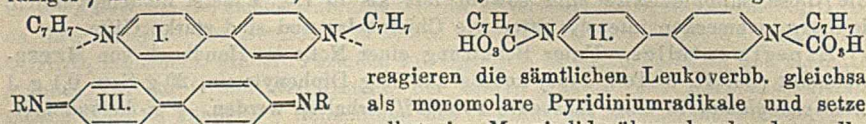
etwa das 50-fache) in der Folge $\text{Co} < \text{Cr} < \text{C}$. Soweit die Temperaturkoeffizienten gemessen wurden, waren sie groß; die Konstante A in der ARRHENIUSschen Gleichung gleich etwa 10000. Es entspricht dies der Regel von v. HALBAN (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 129; C. 1909. II. 1186), daß sich sowohl wahrhaft wie scheinbar monomolekulare Rkk. durch eine starke Temperaturabhängigkeit auszeichnen. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 177—84. 24/5. 1922. [7/12. 1921.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochemie.)

JUNG.

Ernst Weitz und Theodor König, *Über freie Ammoniumradikale. IV. Weitere Untersuchungen über das N,N' -Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium und seine Homologen, sowie die sog. N,N' -disubstituierten Tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle*. (III. vgl. WEITZ u. LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 395; C. 1922. I. 752.) Bei der Einw. von NO (und CO_2) auf N,N' -Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium (I.) in Chlf. konnte jetzt ein fast farbloses kristallisiertes Prod. isoliert werden, das aber kein Nitrosierungsprod., sondern das mit $5\text{H}_2\text{O}$ kristallisierende N,N' -Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumdicarbonat (II.) ist. Die Blaufärbung des Salzes mit Alkali ist eine allgemeine Rk. der N,N' -Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumsalze und beruht offenbar auf einer Zers. des Dibenzyl-dipyridiniumhydroxyds, bei der das Radikal Dibenzylidipyridinium entsteht. Die spontane Blaufärbung der h. Lsg. des Dicarbonats erklärt sich analog durch Entweichen von CO_2 . Bei der B. des Dicarbonats wirkt NO offenbar als Oxydationsmittel, indem es sich vielleicht zunächst an die beiden ungesätt. N-Atome addiert unter B. eines „Nitrosammoniums“, das sich dann in das isomere Hyponitrit umorientiert und mit CO_2 das Dicarbonat liefert. In der Tat entsteht dieses auch, wenn man O_2 an Stelle von NO anwendet. Ebenso wie das Radikal verhält sich auch seine „Leukoverb.“, das sog. N,N' -Dibenzyltetrahydro- γ,γ' -dipyridyl von HOFMANN bezw. EMMERT, das von den Vf. als *Bis-N-benzyl- γ -pyridinium* bezeichnet und dessen radikalartiger Charakter erst kürzlich (l. c.) betont worden ist. Es gibt mit $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ das meist ölige Dicarbonat des monomol. N -Benzylpyridiniums und nur Spuren von Dibenzylidipyridiniumsalz; ebenso reagiert $\text{NO} + \text{CO}_2$, doch entstehen hier größere Mengen von Dibenzylidipyridiniumdicarbonat.

Die Lsgg. der N,N' -Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumhalogenide in Aceton (u. Chlf.) sind relativ luftbeständig und lassen sich andererseits durch Erhitzen mit Cu reduzieren, während die Lsg. in W. oder CH_2OH nur mit unedleren Metallen, wie Zn, reagieren. Bei dem Radikal und den Halogeniden wird also durch W. und CH_2OH die „unedlere“ Ammoniumform (I.), durch Aceton und Chlf. dagegen die „edlere“ Chinonform (III.) begünstigt. Übrigens ist das Dibenzylidipyridinium auch in seiner ammoniumähnlichsten Form durchaus nicht alkaliartig, sondern relativ edel; seine weitgehende „Metallähnlichkeit“ läßt sich kaum bestreiten. Da in dem Radikal das ursprüngliche γ -H-Atom des Pyridins nicht mehr vorhanden ist, so müssen zwar die α - und β -Alkylpyridine, nicht aber die γ -Alkylpyridine ähnliche Radikale liefern. In Übereinstimmung hiermit gibt das *Bis-N-benzyl-2-methylpyridinium* (aus α -Picolinchlorbenzylat), sowie das Reduktionsprod. des 2,6-Lutidin-jodbenzylats die tiefblaue, sehr oxydable Radikalfärbung, während *Bis-N-benzyl-2,4-dimethylpyridinium* (aus 2,4-Lutidinchlorbenzylat) u. *Bis-N-benzyl-2,4,6-trimethylpyridinium* (aus 2,4,6-Collidinjodbenzylat) keine Spur von Blaufärbung geben. Durch Einw. von J in k. Chlf. werden die neuen „Leukoverbb.“ sämtlich in die zugehörigen Monojodide übergeführt. Das *Bisbenzylcollidinium* zerfällt beim Erhitzen, z. B. in Bzl., in Collidin u. Dibenzyl, wahrscheinlich unter Zwischenbildung des monomolekularen Radikals Benzylcollidinium, während es sich in k. Bzl. unzers. dimolekular löst. Neue Gefrierpunktsbest. im Bzl. haben jetzt auch für *Bisbenzylpyridinium* glatt die dimolekularen Werte ergeben, während in *ed.* Bzl. oder Aceton das scheinbare Mol.-Gew. allmählich sinkt, aber viel langsamer als bei der Collidylverb. Versetzt man die alkoh. Lsg. von Dibenzylidipyridiniumdichlorid oder

-dijodid mit Bisbenzylpyridinium, so erscheint sofort die Blaufärbung des Radikals. Eine Reduktionswrkg. im Sinne der EMMERTSchen Tetrahydridpyridylformel kann nicht vorliegen, denn auch das Bisbenzylcollidinium, das überhaupt kein reaktionsfähiges γ -H-Atom mehr hat, wirkt auf die Dijodide unter Radikalbildung. Vielleicht

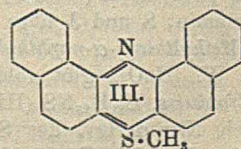
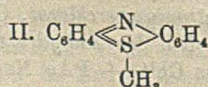
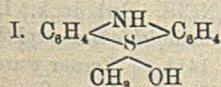


Pyridiniumradikal in Freiheit. Im Zusammenhang mit dem „latenten“ Ammoniumcharakter steht offenbar die große Säureempfindlichkeit der Leukoverbb. Eine Entscheidung darüber, wie die beiden Molekülhälften der Leukoverbb. verknüpft sind, läßt sich noch nicht treffen. Schließlich wurde noch gefunden, daß die Lsg. des Bisbenzylpyridiniums in Äthylenbromid (oder Trimethylenbromid oder Amyl-bromid) sich schnell blau färbt und grünglänzende violette Blättchen abscheidet, die nach dem Abfiltrieren verschmieren, mit A. die blauen, oxydablen Radikallsgg. geben und auch in Äthylenbromid allmählich verharzen. Vielleicht liegt hier eine neue Form des Radikals vor. Bisbenzylcollidinium gibt in keinem der Lösungsm. eine Rk.

Versuche. *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridiniumdicarbonat, $(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4)_2(\text{HCO}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (II.). Rein weiß, färbt sich an der Luft gelb bis dunkelrot und wird schließlich schwarz und klebrig, zers. sich im Vakuum schnell, ist aber in CO_2 ziemlich beständig. Bei 65° Schwarzfärbung, gegen 80° Gasentw., sl. in W. mit alkal. Rk. Gibt mit KJ rotgelbes Jodid vom F. $248\text{--}249^\circ$ (nicht, wie früher angegeben, 232°). — Perchlorat, F. 257° . — Bisbenzyl- α -picolinium. Aus α -Picolinchlorbenzylat mit Na-Amalgam. Fast farbloses Öl, sehr zersetzlich. Gibt in sd. A. starke, sehr oxydable Blaufärbung. — Jodid, schlecht kristallisierend. — Perchlorat, F. 113° . — Bisbenzyl- α,α' -lutidinium, aus Lutidinjodbenzylat. Farblose Nadeln aus A., F. 121° , gibt in h. A. Blaufärbung. — Bisbenzyl- α,γ -lutidinium, aus Chlorbenzylat, hellgelbes Öl, gibt keine Blaufärbung. — Perchlorat ölig. — Bisbenzylcollidinium, aus Jodbenzylat, weiße Nadeln, F. $102\text{--}103^\circ$, ll. in Chlf. und Bzl., zwl. in Ä., wl. in A. Gibt keine Blaufärbung (Collidinjodbenzylat, hellgelbe Krystalle aus A. + Ä. F. 102° . — Perchlorat, F. 135° , wl.). — Bis-N-methylcollidinium, weniger zersetzlich als die Benzylverb. — Perchlorat, F. 201° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2864—89. 16/9. [14/8.] 1922. Halle, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

F. Kehrman und J. Henri Dardel, Über die Sulfonylbasen, welche sich vom Thiodiphenylamin und analogen Verbindungen ableiten. Thiodiphenylamin addiert leicht bei gewöhnlicher Temp. Dimethylsulfat unter B. eines Salzes, das durch Alkalien in die Base (I) übergeführt wird. Diese spaltet leicht W. ab zum gelben unbeständigen Anhydrid (II), das schon durch CO_2 wieder in das Carbonat der Sulfonylform zurückverwandelt wird. Ebenso reagieren mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ Thiophenyl- α -naphthylamin, Thiodi- α -naphthylamin und deren β -Naphthylisomere. Die Anhydride des letzteren (III.) wie auch seines β -Isomeren sind recht beständig. Die Basen (entsprechend II.) spalten beim Erhitzen mit W. CH_3OH unter B. der Aus-



gangskörper ab, wie auch die Haloidsalze bei gewöhnlicher Temp. langsam Halogen-

alkyl verlieren. Am N methylierte Derivv. des Thiodiphenylamins addieren ebenfalls leicht $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ am S, die entsprechenden farblosen, in W. l. Basen bilden jedoch keine Anhydride, sondern spalten beim Erhitzen in Lsg. CH_3OH ab. — Alle diese Sulfoniumsalze sind sowohl fest als in Lsg. äußerst lichtempfindlich, die Lsgg. schmecken intensiv bitter wie Chininsalze und sind starke Gifte.

Experimentelles. Unter Benutzung einer Notiz im Handbuch von MEYER-JACOBSON (Bd. II, 3. Teil, 1490) konnte aus 50 g Diphenylamin, 20 g S u. 0,1 g J Thiodiphenylamin in einer Ausbeute von 82% erhalten werden. — *S-Methylthiodiphenylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClS}$. Aus dem Reaktionsprod. von 9,5 g Thiodiphenylamin und 7 g Dimethylsulfat (80°, 1 Stde.) mit HClO_4 . Weißes Kristallpulver, swl. in k. W., zll. in sd. W. Die Lsg. muß gegen Tageslicht geschützt werden, sie färbt sich auf Zusatz von Ätzalkalien hellgelb, welche Farbe in Ä. übergeht, woraus mit W. die farblose Sulfoniumbase (I.) regeneriert wird, während es nicht gelang, das gelbe Anhydrid (wohl II.) zu isolieren. Die Sulfoniumsalze von I. sind in k. H_2SO_4 farblos l., während Thiodiphenylamin mit H_2SO_4 intensive Farbenrk. gibt. — *N,S-Dimethylthiodiphenylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NClS}$. Aus N-Methylthiodiphenylamin (farblose Nadeln, F. 99°) über das Additionsprod. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. Aus sd. W. farblose Prismen, wl. in k. W. Bleibt mit k. konz. Lauge farblos, beim Erhitzen entsteht N-Methylthiodiphenylamin. Farblos l. in konz. H_2SO_4 . — *Thiophenyl-β-naphthylamin*. Aus Phenyl-β-naphthylamin und S + J. Schwefelgelbe Nadeln aus Bzl., dann aus Lg., F. 178°. Lsg. fluoresciert stark grün. — *S-Methylthiophenyl-β-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NClS}$. Weiße Nadeln aus sd. W., in konz. H_2SO_4 farblos l. Wird durch Na_2CO_3 ausgesalzen, NaOH fällt einen citronengelben Nd. des betreffenden zersetzlichen Anhydrids. Die gelbe äth. Lsg. desselben gibt mit CO_2 -haltigem W. das Carbonat, ebenso wurde aus der wss. Lsg. ein gelbes Pikrat und ein farbloses Ferrocyanid erhalten. — *N,S-Dimethylthiophenyl-β-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClS}$. Aus N-Methylthiophenyl-β-naphthylamin. Weißes Pulver, wl. in k., zll. in sd. W. 84% Ausbeute. In konz. HCl farblos l. — *S-Methylthiophenyl-α-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NClS}$. Aus Thiophenyl-α-naphthylamin (Phenyl-α-naphthylamin, S und J, 1 Stde. im Vakuum erhitzt, goldgelbe Blättchen aus Lg., F. 130,5°, Lsg. fluoresciert grün). Umkristallisierbar aus h. W. unter Zusatz von etwas HClO_4 ; wl. in k. W. Ausbeute 40%. Alkalien fällen das gelbe Anhydrid, die gelbe Base konnte nicht rein dargestellt werden. — Verss., das Thiophenyl-α-naphthylamin wie auch das Thiodi-α-naphthylamin am N zu methylieren, mißlungen, wohl infolge sterischer Hinderung. — *Thiodi-β-naphthylamin*. Darst. nach RIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2240) unter Zusatz von etwas J. Gelbe, in Lsg. grün fluoreszierende Nadeln aus Toluol, F. 233°. — *S-Methylthio-β-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClS}$. Swl. in k., l. in sd. W., farblos l. in konz. H_2SO_4 . Dargestellt wurden noch das Chlorid, Pikrat u. Chloroplatinat. — *Anhydrid des S-Methylthiodi-β-naphthylaminsulfoniums*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}$. Aus dem Sulfomethylat in W. mit NaOH. Aus Chlf. + Lg. hellorangefarbene Nadeln, F. 160–165° (Zers.). Säuren, auch CO_2 , bilden die farblosen Sulfoniumsalze zurück. — *N,S-Dimethylthiodi-β-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NClS}$. Aus N-Methylthiophenyl-β-naphthylamin (F. 284°). Swl. in W. — *Thiodi-α-naphthylamin*. Aus Di-α-naphthylamin, S und J über das schwarze Pikrat. Orangegelbes Pulver. Daraus das *S-Methylthiodi-α-naphthylaminsulfoniumperchlorat*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClS}$. Swl. in k., l. in sd. W. NaOH gibt goldgelben Nd. des Anhydrids des *S-Methylthiodi-α-naphthylsulfoniums*, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}$ (III.). Aus Chlf. + PAe. Nadeln, F. 141°. — Ferner wurden noch Nitroderivv. der Sulfoniumbasen dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2346–56. 16/9. [21/6.] 1922. Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.)

BEHRLE.

H. Schulze und K. Pieroh, *Zur Kenntnis des Betulins*. Nach einer historischen

Übersicht stellen Vff. fest, daß ihre Unterss. wesentlich andere Ergebnisse über das *Betulin* ergaben als die von *TRAUBENBERG* (*Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 44. 132; C. 1912. I. 1815) gefundenen, insbesondere konnten sie ein von diesem isoliertes Keton, F. 177°, nicht wiedererhalten. Sie verwerfen auch dessen Formel $C_{34}H_{40}O_2$, da ihre Analysen des *Betulins* wie seines *Diacetats* auf die Formeln $C_{32}H_{52}O_2$ oder $C_{38}H_{54}O_2$ hindeuten. Andere Formeln, wie $C_{30}H_{48}O_2$, $C_{30}H_{50}O_2$, $C_{31}H_{50}O_2$ und $C_{31}H_{52}O_2$, glauben Vff. auf Grund der Unters. der *sauren Phthal-* und *Bernsteinsäureester* ausschließen zu können. — Behandlung des *Betulins* mit Ameisensäure bezw. Eg. + konz. HCl ergibt den betreffenden Ester eines Isomeren, des *Allobetulins*, das sich verhält wie ein einsäuriger Alkohol, während das 2. Sauerstoffatom ätherartig gebunden ist, welcher Befund sich auch aus der Verseifung der Ester ergab. *Betulin* und seine Derivv. drehen schwach rechts, $[\alpha]_D = \text{ca. } +20^\circ$, die entsprechende Zahl für *Allobetulin* ist $[\alpha]_D = 50-80^\circ$. Die *Allobetulin*derivv. sind wl., haben höhere FF. und sind gegen chemische Reagenzien widerstandsfähiger als die entsprechenden *Betulin*körper. *Betulin* und *Allobetulin* werden am besten zu den rechtsdrehenden *Phyosterinen* gerechnet, beide geben die Cholestolprobe nach *LIEBERMANN* und die Rk. von *SALKOWSKI-HESSE*. *Betulin* ähnelt sehr dem *Onocol*, $C_{29}H_{44}O_2$, während *Allobetulin* dem α - und β -*Amyrin* wie auch dem *Lupeol* nahesteht. Entsprechend dem Verb. der letzteren Verbb. ließ sich *Allobetulin* zum Keton *Allobetulon* oxydieren, wie es auch durch Abspaltung von W. in *Apollobetulin* übergeführt werden konnte. *Allobetulin*acetat ging mit CrO_3 in Eg. über in *Oxyallobetulin*acetat, dessen Verseifung das *Oxyallobetulin*, $C_{32}H_{50}O_3$ bezw. $C_{33}H_{52}O_3$, ergab, von dessen 3 O-Atomen nur eines in einem Alkoholhydroxyl sitzt, während die beiden anderen offenbar ätherartig gebunden sind. *Oxyallobetulin* wie auch sein Acetat sublimieren oberhalb 360° , ohne zu schm.

Experimentelles. *Betulin*, $C_{32}H_{52}O_2$ oder $C_{38}H_{54}O_2$. Nach Auskochen der grob zerkleinerten Papierrinde der Birke mit ammoniakal. W. wurde das getrocknete Material in einem App. von *ALTMANN* mit sd. A. erschöpft, der nach dem Abdest. des meisten A. erhaltene Rückstand mit Pb-Acetat versetzt, getrocknet und im Soxhlet mit Bzl. extrahiert. Aus A. rein weiß, F. 251—252°, ergibt bei schnellem Abkühlen asbestartige Nadelchen mit $\frac{1}{2}$ Mol. A., bei langsamem Abkühlen derbe rhombische stark glänzende Nadeln mit 1 Mol. A. $[\alpha]_D^{15} = +19,96^\circ$. Wl. in k. A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf. u. Eg., leichter l. in den sd. Lösungsmm. Sll. in k. Pyridin, unl. in W. u. PAe. — *Diacetylbetulin*, $C_{38}H_{56}O_4$ oder $C_{37}H_{55}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid. Rhombische Prismen aus A., F. 216—217°, $[\alpha]_D^{15} = +21,99^\circ$. Wl. in k. Ä., A., Bzl., Aceton, ll. in sd. A., Bzl. und in k. Chlf. — *Phthalestersäure des Betulins*, $C_{32}H_{50}O_3(O_2H_5C_2)$ oder $C_{38}H_{52}O_3(O_2H_5C_2)$. Mit Phthalsäureanhydrid. Aus verd. A. verfilzte Nadelchen, F. 180—182° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{15} = +24,48^\circ$. Ll. in Ä., A., Bzl., Eg., Chlf., Aceton, unl. in PAe. Bildet ein *Silbersalz*, $C_{48}H_{58}O_8Ag_2$ oder $C_{46}H_{56}O_8Ag_2$. — Einheitliche Bromderivv. des *Betulins* konnten nicht erhalten werden. — *Allobetulinformiat*, $C_{32}H_{51}O_3(OCH)$ oder $C_{33}H_{53}O_3(OCH)$. Aus *Betulin* mit sd. 90—95% ig. HCOOH. Ausbeute 85%. Derbe rhombische Nadeln, F. 311 bis 312°, $[\alpha]_D^{15} = +51,08^\circ$. Fast unl. in A., Ä., Aceton u. k. Bzl., l. in sd. Bzl. und Chlf. — *Allobetulin*, $C_{32}H_{52}O_2$ oder $C_{38}H_{54}O_2$. Aus dem Formiat mit alkoh. KOH. Wl. in Ä., Bzl., A., Eg. und Aceton, ll. in Chlf. Dreieckige Täfelchen aus A., F. 260—261°, $[\alpha]_D^{15} = +48,25^\circ$. — *Allobetulinacetat*, $C_{34}H_{54}O_3$ oder $C_{38}H_{56}O_3$. Aus *Allobetulin* mit Essigsäureanhydrid. Täfelchen, F. 277—278°, $[\alpha]_D^{15} + 54,16^\circ$. Swl. in A., Ä., Aceton, k. Bzl. und Eg., ll. in Chlf., sd. Bzl. und Eg. Aus A. + Bzl. Entsteht auch aus *Betulin* in Eg. + konz. HCl + amalgamiertem Zn. — *Allobetulinbenzoat*, $C_{38}H_{58}O_3$ oder $C_{40}H_{58}O_3$. Aus A. + Bzl. Täfelchen, F. 275—276°, $[\alpha]_D^{15} = +70,26^\circ$, wl. in Ä., A., Aceton, k. Bzl. und Eg., ll. in sd. Eg. u. Bzl. — *Phthalestersäure des Allobetulins*, $C_{40}H_{58}O_5$ oder $C_{41}H_{59}O_5$. Aus A. verfilzte Nadel-

chen, F. 260—261° (Gasentw.), $[\alpha]_D^{15} = +58,20^\circ$. — *Silbersalz*, $C_{40}H_{55}O_5Ag$ oder $C_{41}H_{57}O_5Ag$, weiße Blättchen aus alkoh. NH_3 nach Wegkochen des NH_3 . — *Bernsteinestersäure des Allobetulin*, $C_{33}H_{51}O_4(O_3C_2H_5)$ oder $C_{33}H_{53}O_4(O_3C_2H_5)$. Mit Bernsteinsäureanhydrid. Glänzende Blättchen aus A. + Bzl., F. 265—266°, $[\alpha]_D^{15} = +48,01^\circ$, wl. in Ä., A., Aceton, k. Eg. u. Bzl., ll. in Chlf., h. Eg. und Bzl. *Silbersalz*, $C_{38}H_{55}O_5Ag$ oder $C_{37}H_{57}O_5Ag$, Blättchen. — *Allobetulon*, $C_{32}H_{50}O_3$ oder $C_{33}H_{52}O_3$. Aus Allobetulin mit Chromsäure in Eg. Weiße rhombische Nadelchen aus A., F. 230—231°, $[\alpha]_D^{15} = +84,40^\circ$, wl. in Ä., k. A., Aceton, Eg., Bzl., ll. in sd. A., Aceton, Eg., Bzl. und k. Chlf. — *Oxim*, $C_{32}H_{50}O:NH$ oder $C_{33}H_{52}O:NH$:NOH: $C_{32}H_{50}O$:NOH. Blättchen, F. 285—290° (Zers.), unl. in Ä., A., Bzl. und k. Eg., ll. in sd. Eg. u. Chlf. *Phenylhydrazon*, $C_{32}H_{50}O:NNH.C_6H_5$ oder $C_{33}H_{52}O:N.NH.C_6H_5$. Blättchen aus Ä. + A., F. 223° (Zers.), Erweichen ab 220°. — *Apoallobetulin*, $C_{33}H_{50}O$ oder $C_{33}H_{52}O$. Aus Allobetulin in Chlf. mit PCl_5 oder P_2O_5 . Aus A. rhombische Nadeln, F. 198—200°, $[\alpha]_D^{15} = +74,78^\circ$. Wl. in Ä., k. A., Aceton, sl. in k. Bzl., Chlf. und sd. Eg. Entfärbt Br in Chlf. unter Entw. von HBr. — *Oxyallobetulinacetat*, $C_{33}H_{49}O_3(OC_2H_5)$ oder $C_{33}H_{51}O_3(OC_2H_5)$. Aus Allobetulinacetat mit CrO_3 in Eg. Blättchen aus Eg., $[\alpha]_D^{15} = +54,34^\circ$, unl. in Ä., A., Bzl., k. Eg., l. in sd. Bzl., Eg., sl. in Chlf. — *Oxyallobetulin*, $C_{33}H_{50}O_3$ oder $C_{33}H_{52}O_3$. Aus dem Acetat mit alkoh. KOH. Aus A. verfilzte Nadelchen, swl. in Ä., Aceton, k. A., Bzl., Eg., leichter l. in den sd. Lösungsm. und in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2332—46. 16/9. [17/6.] 1922. Halle, Chem. u. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) BEHRLE.

Otto Dischendorfer, *Zur Kenntnis des Betulins (Vorläufige Mitteilung)*. Im Gegensatz zu SCHULZE und PIEROH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2332; vorst. Ref.) gelang es dem Vf. schön krystallisierte Bromderiv. des Betulins sowie seiner Abkömmlinge zu erhalten, deren Analyse als wahrscheinlichste Formel für das *Betulin*, $C_{30}H_{48}O_2$ oder $C_{30}H_{50}O_2$ erscheinen läßt. — *Monobrombetulin*, F. 215°. — Hieraus wie auch durch Bromieren des Betulindiacetats in Chlf. das *Monobrombetulindiacetat*, Analysen stimmen am besten zu $C_{30}H_{47}O_2Br(OC_2H_5)_2$ oder $C_{30}H_{49}O_2Br(OC_2H_5)_2$. Aus A., Eg., wss. Aceton oder Pyridin Nadeln, F. 193°, ll. in Chlf., CS_2 , Bzl. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3692—93. 9/12. [17/10.] 1922. Graz, Botan. Inst. d. Techn. Hochschule.) BEHRLE.

Gunnar Hedestrand, *Über die innere Reibung in Lösungen von amphoterer Elektrolyten*. (Vgl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 5; C. 1922. III. 345.) *Glykokoll*, *Alanin* und *Phenylalanin* haben im isoelektrischen Punkt ein Minimum der inneren Reibung. Die Reibungskonstanten der Ionen sind größer als die der elektrisch neutralen Moleküle. Die Konstanten der Anionen sind größer als die der Kationen. Es ergibt sich somit die Tatsache, daß Zwitterionen von entgegengesetzter Ladung eine ungleich große Reibung bewirken. Neutralsalze erhöhen die innere Reibung von Glykokoll- und Alaninlsgg. Bei Glykokoll wird das Reibungsminimum durch $NaCl$ und $CaCl_2$ zur alkal. Seite, durch Na_2SO_4 zur sauren Seite hin verschoben. Bei Alanin wird es durch $NaCl$ zur sauren Seite verschoben. Durch KCl u. Na_2SO_4 wird das Minimum ohne Verschiebung breiter. Bei Alanin $AlCl_3$ dürfte ein steiles Ansteigen der inneren Reibung bei $pH = 4,1$ auf der B. von kolloidalem $Al(OH)_3$ oder Verb. zwischen $AlCl_3$ und Alanin beruhen, die eine Neigung zur Koagulation haben. Die Lsg. hatte nach einem Tage ein trübes Aussehen; die innere Reibung war beträchtlich gestiegen. — *Gelatinelsgg.* haben im isoelektrischen Punkt ein Minimum der inneren Reibung. Links davon steigt die Reibung kräftig bis zum Maximum bei $pH = 2,6$ und nimmt dann schnell ab. Die rechte Seite hat ungefähr denselben Verlauf. Auch die Kurven beim Zusatz von Salzen verlaufen ähnlich; die Schwankungen sind erheblich kleiner, das Minimum ein wenig erhöht. Bei $NaCl$ und Na_2SO_4 sind Minima u. Maxima nach der sauren Seite verschoben. Die herabsetzende Wrkg. von $CaCl_2$ ist so groß, daß es zur Aus-

bildung eines Minimums kaum kommt. Ein Vergleich der Kurven für NaCl und CaCl₂ ergibt, daß links von dem Minimum nur die negativen Ionen, rechts nur die positiven wirksam sind. SO₄' setzen die Reibung kräftiger herab als Cl'. Durch Behandlung von gepulverter Gelatine mit HCl oder HCl-Salgemischen und darauf folgende Auswaschung geht ein bedeutender Teil in Lsg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 124. 153—84. 27/10. [14/6.] 1922. Stockholm, Univ.) JUNG.

E. Biochemie.

A. Policard, *Über die Membran der Fettzellen*. Die Zellmembran ist nicht cellulärer, sondern bindegewebiger Natur. Für ausgewachsene Fettzellen entspricht die Annahme einer feinen Protoplasmaschicht zwischen Fett und Membran nicht der Wirklichkeit; eine solche gibt es nur in jungen Fettzellen, in denen das Fett in einzelnen Tropfen verteilt ist. Bei Fettzellen, die mit einem einzigen großen Fetttropfen gefüllt sind, hindert die bindegewebige Membran, wie Verss. mit Scharlachrot zeigen, nicht die Diffusion fettlöslicher Substanzen; wohl aber stellt die Protoplasmaschicht in Zellen mit kleinen Fetttropfen ein Absorptionshindernis dar. Unbestimmt bleibt noch der Funktionsmechanismus der Membran. (C. r. soc. de biologie 87. 944—45. 21/10.* 1922. Lyon, Fac. de méd.) RÖTHIG.

W. J. Crozier, „Zelldurchdringung“ durch Säuren. V. Bemerkung über die Abschätzung von Permeabilitätsänderungen. (IV. vgl. Journ. Biol. Chem. 33. 463: C. 1919. I. 31.) Das Eindringen von Säuren in das Mantelgewebe von Chromodoris zebra erfolgt schneller nach lokaler faradischer Reizung, langsamer nach Narkose mit CHCl₃, A., Ä., MgSO₄. Die spontane Diffusion des intrazellulären Pigments nach außen gibt ein gutes Maß für die Permeabilität. Sie wird größer bei künstlicher Steigerung der Spannung. (Journ. Gen. Physiol. 4. 723—31. 20/7. [10/4.] 1922. Bermuda Zool. Stat. New Brunswick, RUTGERS College.) MÜLLER.

W. J. Crozier, *Zellpenetration durch Säuren*. VI. Die Chloressigsäuren. (V. vgl. vorst. Ref.) Messungen über das Eindringen verschiedener chlorierter Essigsäuren in Chromodoris zebra. Die kritische p_H um 3,5 hängt mit Änderungen in den Zelleiweißkörpern zusammen. Die Schnelligkeit des Eindringens hängt von der Stärke der Säure, ihrer Konst. und der Rk. mit den Zellbestandteilen ab. Zuerst erfolgt chemische Umsetzung, dann Diffusion. (Journ. Gen. Physiol. 4. 65—79. 20/9. [10/4.] 1922. Bermuda Biol. Stat. New Brunswick, RUTGERS Coll.) MÜLLER.

H. Schade, Th. Giesecke und St. Kielholz, *Untersuchungen zur Frage einer therapeutischen Kolloidkorrektur („antionkische Therapie“)*. Kolloidchemische Studien, speziell über die Verwendbarkeit des Tannins und des Formalins zur Erzielung eines Quellungsungleichs bei Zellen an wasseratmenden Tieren (Kaulquappen, Stichlingen). Hinweis auf die Bedeutung dieser Zellforschungen für die Therapie. (Münch. med. Wchschr. 69. 1497—1500. 27/10. 1922.) FRANK.

I. Pflanzenchemie.

G. Vernet, *Die Rolle des Calciumchlorids bei der Koagulation des Milchsaftes der Hevea Brasiliensis*. Vf. zeigt, daß bei Anwendung gleicher Mengen eines Heveamilchsaftes wachsende Mengen einer 10%/ig. CaCl₂-Lsg. die B. eines gummiartigen Koagulums bewirken, dessen Gewicht mit der angewandten CaCl₂-Menge steigt. Auf Grund von Verss. wird erkannt, daß das CaCl₂ unter Zers. einmal die l. Phosphate des Pflanzensaftes in wl. Ca-Phosphat überführt, welches sich im Gummi ausscheidet, andererseits koaguliert das Chlor die Eiweißstoffe. Hieraus erklären sich auch die Gewichtszunahmen der kosgultierten Gummi bei steigendem CaCl₂-Gehalt der Koagulationsfl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 719—21. 23/10.* 1922.) LINDNER.

Guido Irmen, *Zur Kenntnis der Stoffverteilung bei einigen Irisarten, besonders in ihren Blättern*. Unterss. über Verteilung von Chlorophyll, Anthocyan, Stärke

und besonders *Gerbstoff* in den Blättern und über V. des letzten in Rhizomen und Wurzeln der Irisarten. (Beih. z. Botan. Zentralbl. I. 39. 152—205. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 385. Ref. HAMBURGER.)

SPIEGLER.

Marc Bridel und Marie Braecke, *Rhinanthin und Aucubin. Das Rhinanthin ist unreines Aucubin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1403; C. 1922. III. 278.) Vff. zeigen an Hand von Analysen von Aucubin, dem Zucker zugesetzt ist, daß das von LUDWIG aus *Rhinanthus Crista-galli* L. isolierte und Rhinanthin genannte Glucosid wirklich nur mit Zucker verunreinigtes Aucubin ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 640—43. 16/10.* 1922.)

SCHMIDT.

L. Rosenthaler und K. Seiler, *Über die Lokalisation der Blausäureglykoside und des Emulsins in bitteren Mandeln und Kirschlorbeerblättern. I. Über die Lokalisation des Amygdalins und Prulaurasins.* (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 641; C. 1922. I. 577.) Da es keine brauchbaren mikrochem. Rkk. des Amygdalins und Prulaurasins gibt, ist man darauf angewiesen, sie zur Ermittlung der Lokalisation zu spalten und die Spaltungsprodd., in erster Linie HCN, nachzuweisen. Als spaltendes Mittel kommt nur Emulsin in Frage, und es liegt eine Schwierigkeit darin, Reagenzien zum Nachweis der Spaltungsprodd. zu benutzen, die das Emulsin nicht abtöten und so die Spaltung verhindern. Nachdem ROSENTHALER gefunden hatte (Schw. Apoth.-Ztg. 60. 477; C. 1922. IV. 1124), daß Stärkekörnchen, welche mit J schwach blau gefärbt sind, zum mikrochem. Nachweis von HCN dienen können, haben Vff. versucht, diese Rk. zu Lokalisationsstudien zu verwenden. Die Schnitte werden auf dem Objektträger mit einer dicken Aufschwemmung von gejdodeten Reisstärkekörnern (die Körner müssen neutral reagieren) versetzt. Dann wird ein Tropfen 1%ig. Lsg. von Emulsin in 50%ig. Glycerin zugefügt, das Deckglas darauf gelegt und zur Durchmischung abgehoben und wieder darauf gelegt, was einige Male rasch wiederholt werden kann. Danach ist das Präparat vor jeder Änderung, die eine Bewegung der Fl. verursachen kann, zu schützen. Es ist wesentlich, recht viele Stärkekörner in die Zellen hinein zu bekommen, damit freiwerdende HCN auf möglichst viele gejdodete Stärkekörner stößt, von deren J gebunden und dadurch an der Diffusion gehindert wird. Der Diffusion wird auch durch den Zusatz des Glycerins entgegengewirkt, der die Viscosität erhöht. Die Vff. fanden A. in bitteren Mandeln: in der Samenschale kein Amygdalin, im Endosperm, in den Epidermen u. im Parenchym der Kotedonen Amygdalin vorhanden, in den Gefäßbündeln weniger Amygdalin als im Parenchym, in der Radicula Amygdalin vorhanden, in der Plumula ebenfalls, aber weniger als in der Radicula. Der Amygdalingehalt variiert von Schnitt zu Schnitt, ja von Zelle zu Zelle. — B. in Kirschlorbeerblättern. Unters. wurde Anfang März ausgeführt. Obere und untere Epidermis der Blattspreite enthalten kein Prulaurasin, außer in Zellen (wie Schließzellen), in denen Chloroplasten auftreten. Vom Chlorophyllparenchym enthalten sowohl Palisaden als Schwammparenchym Prulaurasin, am meisten die Sammelzellen. Oxalatzellen sind frei davon, ebenso im Mittelnerven die beiden Epidermen, Endodermis und Guignards pericycle sclérifié, Gefäße, Oxalatzellen und Collenchym, soweit es frei von Chlorophyll war. Prulaurasin war vorhanden in den Markstrahlen, im Siebteil und wahrscheinlich auch im Cambium. — II. *Über die Lokalisation des Emulsins.* Zur Unters. wurde analog verfahren, wie im vorhergehenden, mit dem Unterschied, daß statt Emulsin eine Lsg. von Amygdalin in 50%ig. Glycerin verwendet wurde. — A. in bitteren Mandeln ist Emulsin vorhanden in allen Geweben außer der Samenschale. — B. in Kirschlorbeerblättern. In der Blattspreite sind es dieselben Gewebe, die das Prulaurasin führen, welche auch das Emulsin enthalten. Aus den Befunden sei die Tatsache hervorgehoben, daß die HCN-Glucoside und das Emulsin im wesentlichen in denselben Zellen vorkommen. Wenn sie trotzdem nicht aufeinander wirken, so müssen sie innerhalb der Zelle noch voneinander

getrennt sein. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 245—48. Oktober 1922. [1/9.] Bern.)

DIETZE.

L. Rosenthaler, *Über eine Glykosidase aus Dimorphotheca Ecklonis D. C.* Neben dem Glykosid Linamarin (vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 60. 234; C. 1922. III. 522) enthält die Pflanze auch ein Enzym, das jenes in HCN, Glucose und Aceton zu spalten vermag. Diese *Linamarase* ist empfindlich gegen höhere Temp., H- u. OH-Ionen, CH_2O u. A., wird aus wss. Lsg. durch Ganzsättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. MgSO_4 gefällt, auch durch Halbsättigung mit ersterem, durch Tierkohle und Eisenoxychlorid, nicht durch kolloidales $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Kaolin adsorbiert. α -Methylglucosid und Maltose werden nicht zers., Salicin und Amygdalin in sehr geringem Maße, vielleicht nur durch geringe Mengen anderer Enzyme. (Fermentforschung 6. 197—99. 7/11. [10/5.] 1922. Bern.)

SIEGEL.

H. von Euler und K. Josephson, *Über eine Silberverbindung der Saccharase.* (Vgl. v. EULER und SVANBERG, Fermentforschung 4. 142; C. 1921. I. 154.) Eine *Saccharaselsg.* wurde im Vakuum eingeengt, bis sie ca. 1%ig. wurde, und mit Überschuß an AgNO_3 versetzt, worauf nach einigen Stdn. bräunliche Färbung eintrat. Auf Zusatz von A. fiel eine braune Substanz. Durch Analyse wurde ein Kohlenhydratgehalt von 46%, größtenteils Hefengummi, festgestellt, und das Verhältnis N:P zu 5,0 und Ag:P zu 1,1 bei der Ag-Verb. gefunden. Letzterer Befund ergibt sich auch, wenn aus für verschiedene Aciditäten erhaltenen Konzentrationskurven der Inaktivierung von Saccharase durch Ag ein Grenzwert der Silbervergiftung per Gewichtseinheit Enzympräparat extrapoliert wird. Für 0,3 mg eines Präparates vom Zeitwert 0,58 Min. ($\text{If} = 80,0$) wurde ein Inaktivierungsgebiet von 0,014—0,010 mg Ag-Ion festgestellt, was bei einer Verunreinigung des Saccharasepräparates mit 40% Kohlenhydrat 0,012 mg Ag für 0,3 mg Saccharase ergibt, woraus das Atomverhältnis Ag:P = 1,1. Unter Annahme von 40% reduzierender Verunreinigung wird nach den Analysenergebnissen für die Ag-Verb. ein Mindest-Mol.-Gew. von 2300 und für Saccharase von 2200 errechnet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2416—20. 16/9. [4/7.] 1922. Stockholm, Chem. Lab. d. Hochschule.)

BEHRLE.

Kochs, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung einiger Früchte.* Tabellen über die chemische Zus. von Maronen, Ebereschen (Vogelbeeren), Melonen, Fruchtmarkproben, Apfeltrestern, Apfelsaft- und Most- u. Mohnproben. (Landw. Jahrb. 57. Erg. Bd. I. 128—31. 1922. Dahlem, Höhere Gärtnerlehranstalt.)

BERJU.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Oscar Loew, *Über die labile Eiweißmodifikation und die Silberreduktion in Pflanzenzellen.* Vf. schließt sich der Ansicht von MOLISCH an, daß die Red. von Ag eine Lebensrk. sei, bedingt durch äußerst labile Stoffe (Proteine), die beim Absterben der Zelle durch Umlagerung die labile Struktur verlieren. Solche labilen Proteine können auch durch Coffein ausgeschieden werden und sollen die von CZAPEK auf Gerbstoff gedeutete Rk. bei Echeveriazellen bedingen. Immerhin lassen sich alle bisher beobachteten Fälle von Ag-Rk. an den als Proteosomen beobachteten Ausscheidungen aus dem Zellsaft auch als Resultat zweier Faktoren, Gerbstoffwrkg. u. Proteinwrkg., deuten. (Beih. z. Botan. Zentralbl. I. 39. 124—27. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 384—85. Ref. WÄCHTER.)

SIEGEL.

A. Fodor, *Berichtigung und Nachtrag zur VIII. Mitteilung über Fermentwirkung: Darstellung von Fermenten aus Hefephosphorprotein. Die Aktivität des Sols als Funktion des Kolloidzustandes.* (Vgl. Fermentforschung 4. 209; C. 1921, III. 349.) Die Berichtigung betrifft eine im Referat nicht enthaltene Angabe über den P-Gehalt des Hefephosphorproteins u. die darauf begründete Vermutung, daß Hefesaftprotein r (vgl. Fermentforschung 3. 193; C. 1920. I. 471) eine nichtsolbildende Modifikation des Hefephosphorproteins vorstelle. Als solche Modifikationen

dürfen sicher gelten die aus Macerationssäften durch stärkere HCl-Mengen ab-scheidbare, fermentativ sehr schwach aktive und alle mit A. behandelten Säure-fällungen der gleichen Säfte. Die mit steigenden Säuremengen abgeschiedenen Fraktionen sind wohl kolloidchemisch, nicht aber im P- u. N-Gehalte deutlich unterschieden. In Analogie zu Erfahrungen mit Pankreasproteinen nimmt Vf. an, daß die Lipide auch bei der leicht erfolgenden Solbildung der ersten Fraktionen von Hefesaftproteinen eine, wenn auch geringe, Rolle spielen könnten, etwa als Schutzkolloide. (Fermentforschung 6. 238—40. 7/11. [23/5.] 1922. Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Franklin A. Stevens und Randolph West, *Die Peptase, Lipase und Invertase des hämolysischen Streptococcus*. Hämolysische Streptococcen vom β -Typ, auf Bouillon gewachsen, werden zentrifugiert, fein zerrieben und in höchstens 50 ccm einer $\frac{1}{15}$ molaren Phosphatlg. von $p_H = 7,0$ suspendiert. Das zu den Unters. benutzte Pepton wurde eigens dazu hergestellt nach der Sterilisation enthielt es 20% NH_2-N . Das Optimum für Peptase liegt bei $p_H = 7,2$, für Invertase bei $p_H = 7,0$, für Lipase bei 7,9. Temp. von 57°, bezw. 52° u. 55° zerstören bei einer Einw. von 10 Minuten die Enzyme. (Journ. Exp. Med. 35. 823—46. 1/6. [31/1.] 1922, New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SCHMIDT.

Droste, *Über Strahlungsenergien und den Einfluß der Sonnenstrahlung im Wachstum*. Die angeführten Forschungsergebnisse und Folgerungen lassen den Zusammenhang der in natürlicher Dosierung und Gruppierung der Strahlenarten, ihrer Intensität und Quantität, bedingten Periodizität kosmischer Strahlungsenergien mit der Periodizität im vegetativen Wachstum und in der Fortpflanzung hervortreten. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 63. 638—42. 7/12. 1922. Benthe b. Hannover.) DIETZE.

N. Pane, *Züchtung von Bakterien in Leguminosenährböden. Abschwächung des Diphtherietoxins in Bohnenbouillon*. Das nach Einweichen von getrockneten Leguminosensamen in 10 Tln. k. W., Zusatz von 5,5% NaCl nach 24 Std. und $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen im Autoklaven (118°), nach Abkühlen u. Dekantieren gewonnene Filtrat kann als vollwertiger Ersatz für Fleischextrakt dienen. In damit hergestellten Nährböden entwickeln sich alle Bakterien gut, *Diphtheriebacillen* aber in Bohnenbouillon unter weitgehendem Verlust ihrer Pathogenität. (Rif. med. 38. 745—46. 1922. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 441. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

D. Chalmers Watson, *Die Darmflora, wie sie bei Anwendung eines neuen Nährbodens erscheint*. Es wird die Bereitung eines Vollmilch und Rohrzucker enthaltenden Fleischextraktpeptonagars angegeben, auf dem grampositive Arten in viel größerer Zahl als auf gewöhnlichem Agar und auch Hefen wachsen, Colibacillen in viel größeren Einzelexemplaren als sonst. (Lancet 203. 127—29. 1922; Ber. ges. Physiol. 15. 441—42. Ref. PLAUT.) SPIEGEL.

R. Otto, H. Munter und W. F. Winkler, *Beiträge zum d'Herelleschen Phänomen*. Ausführliche Wiedergabe und Ergänzung der Verss., über welche OTTO u. MUNTER bereits früher (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1579; C. 1922. I. 470) kurz berichteten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 118—60. 24/5. 1922. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh., „ROBERT KOCH“) SPIEGEL.

Peter K. Olitsky und Frederick L. Gates, *Experimentaluntersuchungen über die Nasopharyngealsekrete von Influenzakeranken*. VIII. Weitere Beobachtungen über die kulturellen und morphologischen Eigenschaften des *Bacterium pneumomites*. (VII. Vgl. Journ. Exp. Med. 35. 553; C. 1922. III. 734.) Nach 3 Jahre langer Kultur auf Ascitesfl. hat das Bacterium seine charakteristischen Eigenschaften durchaus bewahrt. Wurde es an saprophytische Lebensweise gewöhnt, so verlor es seine Pathogenität. Auf Bouillon sind die Kulturen größer als auf Ascitesfl., die sero-

logischen Eigenschaften aber unverändert. (Journ. Exp. Med. 35. 813—21. 1/6. [13.2.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

Carl Böhne, *Beiträge zur chemischen Kinetik der Kohlenhydratverdauung im Duodenum der Säugetiere*. Aktivierte Pankreasdiastase verdaut bei Ggw. von KH_2PO_4 unter $\text{pH} = 4,6-5$ eine 2%ig. Amyloselg. in 100 Min., bei Ggw. von Na_2HPO_4 unter $\text{pH} = 8,4-9,1$ erst in 12 Stdn. Die Wirksamkeit beider Phosphatdiastasen wächst, je mehr pH sich dem Neutralpunkt nähert; mit einer Mischung beider Phosphate als Kof ferment erstreckt sich die Verdauung bei $\text{pH} = 5,6-6,9$ über 80 Min. NaHCO_3 befähigt die Diastase bei $\text{pH} = 8,3$ zum Abbau der Amyloselg. in 12 Std., die Intensität wächst mit steigender Verdünnung der NaHCO_3 -Konz., aber in geringerem Grade als bei Änderung der $[\text{H}^+]$, so durch Sättigung mit CO_2 , wo dann bei $\text{pH} = 6,7$ der Abbau in 80 Min. erfolgt. — Die vorbeschriebenen Verhältnisse ändern sich bedeutend bei Zusatz geringer Mengen NaCl . Ein Digestionsgemisch von alkal. Rk. (durch Na_2HPO_4 u. NaHCO_3) wird dadurch zur Verdauung in 60–70 Min. befähigt, ein solches von saurer Rk. zur Verdauung in 60 Min. ($\text{KHPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) bzw. 20–25 Min. ($\text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$). In dem letzten Falle verschiebt sich das Wirkungsoptimum nach dem Neutralpunkte hin. Vf. erörtert dann die physiologischen Schlußfolgerungen aus diesen Befunden. Für die wichtigsten Fermente des Bauchspeichels, das Trypsin und die Lipase, gilt jedenfalls nicht der Satz von L. MICHAELIS, daß die Verdauungssäfte auf das Optimum ihrer Wirksamkeit eingestellt sind. Dagegen gilt er für die Pankreasdiastase in dem Maße, daß man im Duodenum einen explosionsartigen Abbau der Stärke u. ihrer Bruchstücke zu Maltose, zum kleineren Teil auch schon zu Dextrose annehmen muß. (Fermentforschung 6. 200–29. 7/11. [12/5.] 1922. Münster i. W., Zoolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden und Andor Fodor, *Studien über proteo- und peptolytische Fermente*. I. Mitteilung. Es werden folgende Fragen aufgeworfen: Kommen neben eigentlichen Proteasen noch besondere Fermentwrkgg. zur Geltung, die den Abbau der sogenannten Peptone bewirken? Ist bei Abspaltung von H_2PO_4 aus Casein und entsprechend mit P gebundenen Proteinen eine besondere Fermentwrk. nachweisbar? Wie erfolgt der Abbau von Proteinen und Peptonen bei Ggw. beider Substrate? Mit Handelspräparaten von *Pankreatin* trat stets Spaltung von Casein ein; diejenige von Caseinpeptonat war geringer oder blieb ganz aus; das letzte war der Fall in einem Gemische beider, wo nur das Caseinat abgebaut, aber auch dieser Abbau gehemmt wurde. Auch die anionische Wanderung des Caseins wird durch Ggw. von Pepton gehemmt (Verb. beider?). Ggw. von Pepton hemmt auch die Spaltung von Polypeptiden durch *Macerationssaft aus Rinderpankreas*. Dieser wirkt auf Seidenpepton recht gut und bei längerer Einw. auch auf Fibrin ein, vermag aber Casein nicht unter Freimachung von Amino-N zu spalten. Es zeigte sich, daß dieser Saft und ähnlich der Preßsaft aus der Drüse auf Phosphorproteine zunächst unter Abspaltung von H_2PO_4 einwirkt. Von Annahme einer besonderen „Proteinphosphatase“ wird vorläufig Abstand genommen. — *Lebersäfte*, durch Maceration gewonnen, enthalten weder proteolytische noch peptolytische Fermente in aktivem Zustande, Preßsäfte sind nur peptolytisch wirksam. (Fermentforschung 6. 243–62. 7/11. [1/7.] 1922. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Fred Vlès, *Über die Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration in der Umgebung von in der Teilung begriffenen Eiern*. Werden befruchtete Eier von *Paracentrotus lividus* im Meerwasser unter Toluol suspendiert und nach Zugabe von Phenolphthalein oder Thymolsulfonphthalein, die beide keinen toxischen Einfluß ausüben, spektrophotometrisch beobachtet, so findet man gesetzmäßige Schwankungen

des pH des W. Es entsteht eine Kurve mit je einem Buckel für jedes der ersten Teilungsstadien. Jeder Buckel steigt schnell an und fällt nur langsam wieder ab, ihre Amplitude wird immer geringer und ist im 32. Stadium nur undeutlich ausgeprägt, darauf kehrt sich die Cavität der Kurve mit einem ziemlich scharfen Knick um, was Vf. als ein Zeichen für einen Wechsel des Stoffwechsels betrachtet. Unbefruchtete Eier zeigen höchstens einen einzigen Buckel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 643—46. 16/10.* 1922.) SCHMIDT.

B. Hovasse, *Zur Aktivierung der Parthenogenese von Froscheiern (Rana temporaria L.) in hypotonischem Milieu.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1137; C. 1921. III. 555.) Die Batrachiereier umgeben sich im Ovidukt mit einer schleimigen Hülle, die in dest. W. oder hypotonischen Lsgg. stark quillt. Das Phänomen ist kein rein osmotisches, da die Quellung in Lsgg. von Nichtelektrolyten viel stärker ist, als in entsprechenden Salzlsgg. Das entspricht der LOEBschen Hypothese von der B. von Eiweißsalzen. — Unbefruchtete Eier werden leichter als befruchtete durch Salzlsgg. künstlich parthenogenetisch. Die natürliche u. künstliche Parthenogenese sind prinzipiell gleichartige Phänomene. (C. r. soc. de biologie 87. 313—15. 24/6. [20/6.*] 1922. Marseille.) MÜLLER.

A. L. Tatum und A. J. Atkinson, *Ist Asphyxie die Ursache von Hyperglykämie durch Arzneistoffe.* (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 121; C. 1922. I. 296.) NaCN und CO wirken stärker auf die Alkalireserve, als auf den Blutzucker. Ä. und Suprarenin erzeugen erheblichere Hyperglykämie. Diese ist nicht immer Folge von O₂-Mangel, sonst müßten Alkalireserve u. Blutzucker sich parallel verändern. (Journ. Biol. Chem. 54. 331—49. Okt. [4/8.] 1922. Chicago, Univ. Lab. of Biochem. and Pharmacol.) MÜLLER.

E. B. Hart, H. Steenbock, C. A. Hoppert und G. C. Humphrey, *Der Einfluß der Ernährung auf die Calciumassimilation. II. Der Vergleich der Wirksamkeit getrockneten und grünen Luzernegrases zur Aufrechterhaltung des Calcium- und Phosphorgleichgewichtes bei milchgebenden Kühen.* (Vgl. HART, STEENBOCK und HOPPERT, Journ. Biol. Chem. 48. 33; C. 1922. I. 291.) Während milchende Kühe auch bei getrocknetem Luzernegras Ca-Gleichgewicht zeigen, findet man doch bei der Ernährung mit frischem eine erheblich größere Ca-Retention, für die die Ursache noch ermittelt werden muß. Wenn diese Resultate nicht mit den von FORBES und seinen Mitarbeitern veröffentlichten übereinstimmen, so muß der Grund hierfür noch gesucht werden. (Journ. Biol. Chem. 53. 21—30. Juli [15/5.] 1922. Madison, Univ. of Wisconsin.) SCHMIDT.

Sabato Visco, *Fette und Kohlenhydrate in der Ernährung.* II. Mitteilung. In einer früheren Arbeit (Riv. di biol. 4. 1) hat Vf. gezeigt, daß völlig fettfreie Ernährung bei Ratten zu Gewichtsabnahme und N-Verlust führt. Durch Verss. mit völlig reinen Substanzen (z. B. Triolein MERCK) konnte nun dargetan werden, daß die Überlegenheit des Fettes nicht auf Ggw. des Faktors A beruht. (Riv. di biol. 4. 339—43. 1922. Roma, Univ., Ist. chim. fisiol.; Ber. ges. Physiol. 15. 393. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

L. Emmett Holt und Helen L. Fales, *Die Nahrungsbedürfnisse der Kinder.* III. Fettbedarf. IV. Kohlenhydratbedarf. (Vgl. Amer. Journ. of dis. of childr. 21. 1; C. 1921. III. 120.) Die Vorteile der Fettgabe, die nicht zu klein sein soll (mit 1 Jahre ca. 4 g, vom 6. Jahre an ca. 3 g pro kg), werden erörtert, eine schädliche Wrkg. reichlicher Gaben wird nicht angenommen. — Die übliche Gabe an Kohlenhydraten finden Vf. zu hoch; sie soll zu abnormem Fettansatz ohne entsprechende Entw. der Muskeln u. zu verminderter Resistenz gegen Infekte führen, auch zur Zahnkaries in Beziehung stehen. Empfohlen werden im 1. Jahre bis 12 g, vom 6. Jahre an bis 10 g pro kg. (Amer. Journ. of dis. of childr. 23. 471—80. 24. 44—55. 1922.)

New York, ROCKEFELLER Inst. f. med. res.; Babies Hosp.; Ber. ges. Physiol. 15. 392. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Richard Offenbacher und Walter Eliassow, *Zur Frage der Inulinanreicherung bei Diabetikern*. Inulin wird im Stoffwechsel des Diabetikers auch bei mehrtägiger Zufuhr besser ausgenutzt als Dextrose und Lävulose. An Stelle des teuren Inulins werden inulinreiche Gemüse (Topinambur, Helianthus und andere) empfohlen. (Münch. med. Wehschr. 69. 1508—9. 27/10. 1922. Berlin, Jüd. Krankenh.) FRANK.

Pierre Goy, *Physiologie der Mikroben und akzessorische Nährstoffe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 242; C. 1921. III. 1326.) Bierhefe, wie eine Reihe anderer aerober Pilze wachsen besonders gut auf einem Nährboden, der gewöhnlichen Handelszucker enthält; ist das Kohlenhydrat gereinigt, so ist die Entw. viel langsamer. — Auf Grund der Eigenschaften, die die aus einer Kultur von Mucor extrahierte wachstumsfördernde Substanz besitzt, protestiert Vf. dagegen, daß aus dem Wachstum von Hefen Rückschlüsse auf das Vorhandensein der Vitamine in der dem Nährboden zugesetzten Substanz gezogen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1579—80. 12/6.* 1922.) SCHMIDT.

Ezio Locatelli, *Die Wirkung des autolytierten Extraktes nicht keimender Samen auf Tauben mit vitaminfreier Nahrung*. Bei mit geschliffenem Reis ernährten Tauben vermochte Autolysat von Vollreis nicht den Tod oder den Gewichtsverlust zu verhindern, wohl aber jenen und die äußerlichen Erscheinungen hinauszuschieben und Paresen und paralytische Symptome auszuschalten. (Arch. di scienze biol. 3. 289—307. 1922. Milano, Scuola sup. di med. veterin.; Ber. ges. Physiol. 15. 396. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

O. Heller, *Über Eiweißverdauung beim Säugling*. Die zuweilen im Dünndarm auftretende saure Rk. gab Veranlassung zur Unters., wie sich dann die Verdauung von Milcheiweiß vollzieht. Es ergab sich, daß Ggw. von überschüssigem Ferment, besonders aber diejenige von Galle (diese durch Beeinflussung des physikalischen Zustandes) die tryptische Verdauung fördert und auch bei einem pH , wo sie sonst nicht nennenswert stattfindet, ermöglicht. (Jahrb. f. Kinderheilk. 98. 129—40. 1922. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 15. 402—3. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Roger S. Hubbard und Samuel A. Munford, *Die Ausscheidung von Säure und Ammoniak*. Colorimetrische Messungen der Harnacidität u. des NH_3 ergaben beim Menschen Übereinstimmung zwischen $[H]$ und Konz. des NH_3 . Starke Schwankungen in der Harnmenge stören diese Übereinstimmung etwas. Der NH_3 scheint in der Niere selbst gebildet zu werden, nicht in anderen Organen. Steigerung der Harnmenge durch Trinken von W. vermehrt die NH_3 -Ausfuhr. (Journ. Biol. Chem. 54. 465—79. Okt. [19.8.] 1922. New York, CLIFTON SPRINGS Sanat.) MÜ.

Ijuro Fujii, *Über den Zuckertransport durch den Ductus thoracicus*. Nach Eingabe von Dextrose, Lävulose oder Saccharose geht der Zucker, am meisten Dextrose, am wenigsten Lävulose in die Thoracicuslymphe über, steigt dort doppelt so hoch wie gleichzeitig im Blute. (Tōhoku Journ. of exp. med. 3. 120—35. 1922. Sendai, Tōhoku Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 417. Ref. LESSE.) SPIEGEL.

Philip A. Shaffer, *Antiketogenesis*. IV. Das „Ketogen-Antiketogengleichgewicht“ beim Menschen und seine Bedeutung beim Diabetes. (III. vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 143; C. 1922. I. 650.) Die Analyse des „Ketonbildungsgleichgewichts“ bei schwerer Acidose zeigt, daß jedes Molekül Traubenzucker soviel Acetonkörper zerstört, als 2 Molekülen Ketosäuren entspricht. Wenn kein Überschuß von ketonbildenden Molekülen vorhanden ist, wird ein Teil des Traubenzuckers vollständig verbrannt, ohne „antiketonbildend“ zu wirken. Die Verteilung dieser Vorgänge im Organismus kann ungleich sein: in einigen Organen Überschuß von Ketonbildung, in anderen von Ketonzerstörung. Darum muß mit der Nahrung in solchen Fällen mehr als die theoretisch berechnete Menge ketonzerstörender

Stoffe zugeführt werden, um Gleichgewicht zu erzielen. So kann bei manchen Diabetikern das Verhältnis der ketonbildenden Stoffe zum Traubenzucker statt 1:1 sich auf 2:1 erhöhen. Das gleiche ist der Fall beim n. Individuum bei Fehlen der Kohlenhydrate. — Für die Frage der Ernährung des Diabetikers mit einer so wenig Kohlenhydrate wie möglich enthaltenden Kost, ohne daß Acetonkörper entstehen, ist unter Berücksichtigung des Grundumsatzes, der muskulären Leistungsfähigkeit und des allgemeinen Ernährungszustandes die Toleranzgrenze für Kohlenhydrate bei eiweißreicher Kost etwa nach dem Schema zu schätzen:

Harn-N in g	Gesamtverbrauch Cal.
5	650
10	1300.

Man kann die Gleichung auch so formulieren: (Gesamtcal. weniger hundertfachem Harn-N) dividiert durch 50 = Minimaler Kohlenhydratbedarf in g. Danach ist die Ernährung einzurichten. (Journ. Biol. Chem. 54. 399—441. Okt. [10/8.] 1922. St. Louis, WASHINGTON Univ. Med. School.) MÜLLER.

Rahel Plaut, Gaswechseluntersuchungen bei Fettsucht und Hypophysiserkrankungen. Die spezifisch dynamische Wrkg. der Nahrungsstoffe scheint an das n. Verh. der Hypophyse gebunden. Auch der Erhaltungsumsatz ist zuweilen herabgesetzt; in Tierverss. war dies der Fall, wenn der ganze Vorderlappen entfernt war, nicht nach nur teilweiser Entfernung. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 139. 285—305. 1922. Hamburg, Physiol. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 244—45. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Rahel Plaut, Über den respiratorischen Gaswechsel bei Erkrankungen der Hypophysis. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. ergaben, daß für die hypophysäre Form der Fettsucht die Kombination von n. Grundumsatz mit herabgesetzter Umsatzsteigerung nach Nahrungszufuhr charakteristisch ist. Diagnostisch ist das Verh. des Gaswechsels bei Erkrankungen der Hypophysis von Bedeutung, speziell bei der Differentialdiagnose zwischen thyreogener und hypophysärer Fettsucht. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 1413. 20/10. 1922.) FRANK.

Arthur H. Smith, Harry J. Deuel jr., Leah Ascham und Florence B. Seibert, Hefetherapie und Harnsäureausscheidung. Selbst größere als die therapeutisch üblichen Gaben von Bäckerhefe bedingen keine nachweisbare Steigerung der Harnsäureausscheidung. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 473—76. 1922. New Haven, Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 400. Ref. NEUBAUER.) SPIEGEL.

Clément Vaney und Jean Pelosse, Ursprung der natürlichen Färbung der Seide bei Bombyx mori. Der Farbstoff, der sich bei einigen Bombyxarten in den Raupen und der Seide findet, stammt wohl aus dem Chlorophyll der Maulbeerbaumblätter. Da aber die Darmschleimhaut der gefärbten ebenso wie der ungefärbten Arten gleichmäßig durchlässig ist für gel. Anilinfarbstoffe, kann der Mangel an Farbstoff nicht von Unterschieden in der Permeabilität herrühren. Dagegen findet man bei den farblosen Tieren im Blut einen erheblich größeren Betrag an Tyrosinase, sodaß anzunehmen ist, die Stärke des Farbstoffgehalts sei umgekehrt proportional dem Gehalt an oxydierenden Fermenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1566—68. 12/6.* 1922.) SCHMIDT.

Stefan Ederer, Die Wirkung des künstlichen Lichtes auf die alveolare Kohlen säurespannung. Bei Belichtung mit der Quarzlampe ergab sich, daß schwache Lichtreize die alveolare CO₂-Spannung nach PLESCH nicht beeinflussen, mittlere sie erhöhen, starke herabsetzen. Diese Änderungen verlaufen unabhängig von der Hautentzündung. — Die Haut gewöhnt sich an den Lichtreiz. — Die eintretende Hyperkapnie ist sicher nicht zentral durch Änderung der Erregbarkeit des Atemzentrums bedingt. (Biochem. Ztschr. 132. 103—9. 9/10. [15/5.] 1922. Budapest, Physiol. Inst.) MÜLLER.

Wilhelm Starlinger, *Über die lichtkatalytische Beeinflussung der Kolloidstabilität des menschlichen Blutplasmas*. Vorläufige Mitteilung über Vers., die als Wesen des lichtkatalytischen Effekts eine Tendenz der Komplexverkleinerung, der Molekülpaltung und der B. reaktionsfähigerer Abbauprodukte ergaben. (Wien. klin. Wchschr. 35. 860—62. 2/11. 1922. Wien, Univ., II. med. Klin.) FRANK.

Frank P. Underhill und **Robert Kapsinow**, *Vergleich der Giftigkeit von Ammoniumsalzen*. Bei Ratten ist die Giftigkeit der NH_4 -Salze in 5%ig. Lsgg. direkt proportional ihrem Gehalt an NH_2 . Je größer das Verhältnis von NH_2 zur Salzmenge, um so kleiner ist die minimal tödliche Dosis und um so kürzer die Zeit bis zum Eintritt der tödlichen Vergiftung. (Journ. Biol. Chem. 54. 451—57. Okt. [4/8.] 1922. New Haven, Yale Univ.) MÜLLER.

Henry C. Semon, *Ein Fall von Arsenkeratose, gefolgt von Carcinom*. Nach siebenjähriger Anwendung von As_2O_3 bei einer Proriasis zeigte sich Arsenpigmentierung (Melanose) an Bauch, Hand und Fußsohle. 14 Jahre nach Weglassen von As_2O_3 entstanden auf dem Boden der Hyperkeratose Ulcera, dann ein Epitheliom der Fußsohle bei Trockenheit der umgebenden Haut. (Brit. Medical Journal 1922. II. 975. 18/11. London, Hampstead Gen. Hosp.) MÜLLER.

H. Zwaardemaker, *Die K-Ca-Äquilibrierung in tierischen Systemen*. Man soll nicht alle Erscheinungen bei Durchströmung mit Salzlsgg. allein auf K-Ca-Äquilibrierung unter Vernachlässigung der spezif. Wrkg. der Elemente beziehen. Die physiol. äquilibrierten Lsgg. müssen konstanten osmotischen Druck, ausreichende O_2 -Sättigung und für pH 7,4 ausreichendes Carbonat enthalten. — Versucht man die Erscheinungen bei Ersatz von K durch radioaktive Elemente in die Äquilibrierung einzuordnen, so gelingt dies gegenüber Ca nicht. Auch rein kolloidchemische Erklärungen der Wrkgg. radioaktiver Stoffe (auflockernder Einfluß von K, dichtender Einfluß von Schwermetallen) versagen bisher. (Biochem. Ztschr. 132. 95—102. 9/10. [14/5.] 1922. Utrecht.) MÜLLER.

Oscar Loew, *Das Calcium in chemischer und organischer Beziehung*. Vortrag über den Einfluß des Kalces auf den pflanzlichen und tierischen Organismus. (Tonind.-Ztg. 46. 977—79. 16/9. 989—91. 21/9. 1922. München.) WECKE.

Cesare Serono, *Die Kupfertherapie der Tuberkulose und der Lepra*. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 20. 129; C. 1921. III. 1297.) Weitere Statistik über die Erfolge mit *Cuprocyan* und *Cuprojodase*, aber auch mit *Kupferammoniumcitrat* und *Kupferglykokollat*, die nach GHILARDUCCI für iontophoretische Behandlung geeigneter sind. Aus den Berichten geht besonders die vernarbende Wrkg. der Cu-Salze hervor. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 177—84. Sept.—Okt. [17/10.] 1922. Rom.) SPIEGEL.

Giulio Urbino, *Die Chemotherapie der chirurgischen Tuberkulose mit den Kupferpräparaten*. (Vgl. Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 53; C. 1922. III. 400.) Eine zweite Beobachtungsreihe bestätigt die Ergebnisse der ersten. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 185—93. Sept.—Okt. 1922. Firenze, Sanat. milit. „Villa Rusciano“.) SPIEGEL.

F. Verzár und **W. Szányi**, *Die Vertretbarkeit von Kalium durch Uran beim quergestreiften Muskel*. (Beruhigung fibrillärer Zuckungen in NaCl -Lösung.) U kann als Nitrat in äquimolekularen Lsgg. KCl oder KNO_3 ersetzen, um die in NaCl -Lsgg. auftretenden fibrillären Zuckungen des quergestreiften Muskels zu hemmen. Die U-Wrkg. ist nicht irreversibel und verändert die elektrische Reizbarkeit der Muskelfasern nicht. *Emanation* ändert die fibrillären Muskelzuckungen in NaCl -Lsgg. nicht. Da auch HgCl_2 und HCOH reversibel hemmen, dürfte die Wrkg. auch der U-Salze auf Änderung der Kolloide beruhen. Die K-Salze besitzen eben neben ihren Strahlenwrkgg. auch molekulare und ionale Wrkgg. — Setzt man zu durch KCl beruhigten Muskeln in NaCl -Lsg. U-Nitrat in der KCl vertretenden Menge,

so fängt der Muskel oft an, etwas zu zucken. („Paradoxon“ von ZWAARDEMAKER, Ergebnisse d. Physiol. 19. 326.) (Biochem. Ztschr. 132. 53—63. 9/10. [12/5.] 1922. Debreceen, Inst. f. allg. Pathol.) MÜLLER.

Marian Irwin, *Sensorische Reizung durch gesättigte monohydrische Alkohole*. Die Wrkg. der einwertigen Alkohole nimmt vom Methyl- bis Tertiäramylalkohol zu. Grenzkonz. 2,0—0,08 molar. Gablung der Kette vermindert die Wrkg. (N-Amyl 0,02, Isoamyl 0,03 molar.) Die Verss. wurden an *Allophora foetida* gemacht. (Amer. Journ. Physiol. 60. 151—54. 1/3. 1922. [25/11. 1921.] Massachusetts, RADCLIFFE Coll.) MÜLLER.

Curt Schelenz, *Schädigungen durch Phenolphthalein*. Vf. warnt vor dem Gebrauch von Phenolphthalein enthaltenden Abführmitteln, weil durch dieses Mittel Vergiftungen hervorgerufen werden sollen. (Pharm. Zentralhalle 63. 637—38. 7/12. 1922. Trebschen.) DIETZE.

Bruno Mendel, *Zur Wirkungsweise der Phenylchinolincarbonsäure*. Kritische Bemerkungen auf die Erwiderng STARKENSTEINS (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1161; C. 1922. III. 1018). (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1441—42. 27/10. 1922. Berlin, III. med. Klin.) FRANK.

Deckert, *Über Versuche mit Leukotropin bei der Hundestaupe*. Nachprüfung der Arbeit von MENDEL (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 829; C. 1922. III. 579. Vgl. auch vorst. Ref.) über intravenöse Anwendung der Phenylchinolincarbonsäure bei Hundestaupe. Die guten Ergebnisse wurden bestätigt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1453. 27/10. 1922. Berlin-Steglitz.) FRANK.

H. G. Barbour und **B. P. Freedman**, *Wirkungen von Pilocarpin auf Speichelabsonderung bei normalen und fiebernden Hunden*. Bei Wiederholung der Pilocarpininjektionen entwickelt sich eine steigende Empfindlichkeit der Speichelabsonderung bis zur Verdopplung der Speichelmenge. Die Ursache ist unbekannt. Im Fieber durch Coliinfektion ist die Absonderung nach Pilocarpin geringer als n., wohl infolge höherer Blutkonz. und Mangels an leicht verfügbarem W. (Amer. Journ. Physiol. 57. 387—94. 1/10. [13/7.] 1921. Yale Univ. med. School, Pharmakol. Dep.) MÜLLER.

Ernst Friedrich Müller, *Leukocytensturz infolge unspezifischer Intracutanimpfung (weiterer Beitrag zum Thema: Die Haut als immunisierendes Organ)*. (Vgl. Münch. med. Med. 68. 912; C. 1921. III. 894.) Im unmittelbaren Anschluß an Intracutaninjektionen von Aolan erfolgte ein auffallend starker Rückgang der Leukocyten in der peripheren Blutbahn, der sich im Verlauf einer Stde. wieder ausglich. Diese Leukocytenenkungen, die allein die neutrophylen Zellen myeloischer Abstammung betreffen, ließen sich sowohl an Gesunden wie am Kranken feststellen, ein Beweis für die unmittelbaren Beziehungen zwischen der Haut und den weißen Zellen des strömenden Blutes. (Münch. med. Wchschr. 69. 1506—7. 27/10. 1922. Hamburg, Univ., Poliklin.) FRANK.

J. J. B. Macleod, *Insulin und Diabetes*. Nach Unterbindung der Pankreasausführungsgänge degenerieren die sekretorischen Zellen innerhalb einiger Wochen, die LANGERHANSschen Inseln bleiben unverändert. Extrakt von solchem Pankreasgewebe bewirkt bei durch Pankreasextirpation diabetisch gemachten Hunden Besserung des Allgemeinzustandes, Abnahme des Blutzuckers und der Zuckerausscheidung. Solche Tiere können bis zu 10 Wochen leben, sonst sterben sie nach höchstens 3 Wochen. — Um keine proteolytischen Fermente in den Extrakt zu bekommen, wird Pankreasgewebe vom Rind mit A. fraktioniert gefällt. (Vgl. BANTING u. BEST, Journ. of laborat. and clin. med. 7. 464; C. 1922. I. 122. Dieselben, COLLIP, MACLEOD u. NOBLE, Amer. Journ. Physiol. 62. 162; C. 1922. III. 1271.) Das so erhaltene „Insulin“ wird kontrolliert durch seine Eigenschaft, den Blutzuckerspiegel des n. Kaninchens herabzudrücken. (Subcutane Injektion von

1 ccm bei 16—24 Stdn. hungernden Tieren senkt in 4 Stdn. auf 4,5 mg %) Traubenzuckerinjektion hebt das entstehende Koma und die Krämpfe der Tiere auf. Galaktose und Laevulose wirken höchstens vorübergehend im gleichen Sinne. — Insulin bewirkt bei Hunden ohne Pankreas, daß der respiratorische Quotient nach Kohlenhydratzufuhr wieder wie n. auf 1,0 ansteigt; sonst bleibt er bei etwa 0,7. Es wird also wieder Kohlenhydrat verbrannt. Die Acetonkörper verschwinden aus dem Harn. Der Glykogengehalt der Leber beträgt nach Insulin und Zucker über 12%, der Fettgehalt unter 5%, nach Pankreasexstirpation allein etwa 1% Glykogen und 12% Fett. Der Glykogengehalt des Herzmuskels liegt nach Insulin und Zuckergabe nicht mehr über der Norm. — Bei kohlenhydratreich ernährten Kaninchen erzeugt nach Insulininjektion weder die Piqure noch Suprarenin oder O₂-Mangel infolge Ä.-Narkose und ähnlichem Glykosurie. Nur sehr große Suprareninmengen wirken noch. Möglicherweise wird man durch diese antidotarische Wrkg. zu einer bequemen Dosierung von Insulin kommen können. — Der Zuckerverbrauch des isolierten Säugetierherzens bei Durchströmung mit 0,2%ig. Traubenzuckerlsg. nimmt zu (n. Verbrauch 0,8 mg pro g und Stde., nach Insulin über 3 mg). — Im Muskelbrei bewirkt Insulin anscheinend keine Zunahme der Glykolyse, auch im Leberbrei keine Steigerung des Glykogenabbaus. — Da man das Auftreten von Krämpfen nach Insulin durch Traubenzuckerinjektion beherrschen kann, wurde es bei Diabetikern erprobt. Bisher ist es gelungen, durch die Injektionen die Zuckerassimilation stundenweise zu heben. Das Körpergewicht, der Allgemeinzustand und die geistige Frische nehmen zu. Bei den schweren jugendlichen Formen war die Wrkg. besonders deutlich. Auch bei drohendem Koma nach Operation war Insulin von Wert. (Brit. Medical Journal 1922. II. 833—35. 4/11. Toronto, Physiol. Lab.)

MÜLLER.

O. Wirth, *Über die biologische Wirkung von Lymphdrüsenextrakt auf Organe glatter Muskulatur, auf das Herz und den Blutdruck.* Am überlebenden isolierten Gefäßstreifen, am Darm und Uterus wirken wss. Extrakte von Lymphdrüsen, k. oder w. extrahiert, mit und ohne Eiweiß, wie Adrenalin außer bei der Coronararterie. Die durchströmten Froschextremitäten erweitern sich. Alkoh. Extrakte kontrahieren alle Gefäßmuskeln, den Darm sowie den Uterus. Bei durchströmten Froschextremitäten ist die Wrkg. je nach der Konz. verschieden. — Mit Ae. kann man dem wss. Extrakt die erweiternd wirkenden Stoffe entziehen. — Am Froschherzen erfolgt durch wss. und alkoh. Extrakte zuerst Abnahme der Systolenhöhe, dann Verlangsamung des Schlages und Zunahme der Hühöh. — Der Blutdruck sinkt durch die gereinigten alkoh. Extrakte. Die Wrkg. der in A. l. Bestandteile entspricht der des Cholins. (Biochem. Ztschr. 132. 245—69. 9/10. [1/6.] 1922. Zürich, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Weiss, *Spasmolysin gegen Epilepsie.* Mit *Spasmolysin*, einer Mischung von Aethmolysin und Parathyroidextrakt in sterilen Ampullen, Hersteller DR. KADE, Berlin, hat Vf. bei epileptischen Anfällen gute Erfolge erzielt. (Münc. med. Wehschr. 69. 1525—26. 27/10. 1922. Berlin-Südende.)

FRANK.

Enrico di Poggio, *Die Opothérapie der Milz und die Heilung der Verstopfung.* Zusammenstellung der Entw. der Anwendung von Milzpräparaten und Bericht über eigene erfolgreiche Anwendung von „Lienasi Serono“ bei jener „chronischen Verfassung des Darmes, durch die die Fäkalien sich dort lange aufhalten, verhärten und Ursache von autotoxischen und reflektorischen Erscheinungen werden“. (Rassegna Clin. Terap. e Scienze aff. 21. 194—202. Sept.—Okt. 1922. Napoli.)

SPIEGEL.

Schüle, *Evalgan, ein neues Antineuralgicum.* Evalgan, eine Mischung von Antifebrin, Phenacetin, Pasta Guarana und Antipyrin in Tablettenform, Hersteller HAGEDA, Berlin, soll sich bei Ischias, Migräne, Rheuma usw. als schmerzstillendes

Mittel bewährt haben. (Münch. med. Wchschr. 69. 1526. 27/10. 1922. Freiburg i. B., Diakonissenhaus.) FRANK.

Süb, *Zur Behandlung der Eklampsie mit Luminalnatrium*. Empfehlung der Eklampsiebehandlung mit Luminalnatrium (subcutan). (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1415—16. 20/10. 1922. Osnabrück, Hebammenschule.) FRANK.

Wilfred Harris, *Luminal bei Migräne*. Etwa 0,04—0,08 g Luminal dreimal täglich wirken gut gegen Hemikranie. Nach über eine Woche fortgesetztem Gebrauch treten öfters Hautausschläge auf. (Brit. Medical Journal 1922. II. 786 bis 787. 28/10. London, St. MARY's Hosp.) MÜLLER.

Freund, *Über Eucupin und Optochin. basic*. Empfehlung der Mittel, speziell des Optochin. basic, gegen Grippe und echte Pneumonie. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1452—53. 27/10. 1922. Berlin.) FRANK.

W. Scholtz, *Über den Wert der inneren Behandlung der Gonorrhoe*. Die innere Behandlung der akuten Gonorrhoe durch Balsamica u. dergl. hat nur einen sehr beschränkten Wert, die lokale Behandlung muß im Vordergrund stehen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1443—44. 27/10. 1922. Königaberg i. Pr.) FRANK.

J. F. Docherty und **E. Burgess**, *Die Wirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf die Leber*. Sektionsbefunde bei 3 Personen, die 5 und 8 ccm CCl_4 bekommen und Anchylostomum im Kot aufgewiesen hatten, ergaben Fehlen der Würmer im Darminhalt. Die Oxyuren verschwinden nicht so sicher. Zweimal zeigte die Leber starke Degenerationsherde. Man darf nicht mehr als 3 ccm CCl_4 zur Entfernung von Anchylostomum geben. Gegen Ascaris und Oxyuris ist CCl_4 nur ziemlich wirksam. (Vgl. NICHOLLS u. HAMPTON, Brit. Medical Journal 1922. II. 8; C. 1922. III. 1142.) (Brit. Medical Journal 1922. II. 907—8. Ceylon.) MÜLLER.

G. Scherber, *Die Trépoltherapie der Syphilis und die Behandlung dieser Erkrankung im allgemeinen*. Klinischer Bericht. 1. Teil. (Wien. med. Wchschr. 72. 1825—30. 11/11. 1922. Wien, Rudolfsplatz.) FRANK.

Luigi Tirelli, *Die Wismutverbindungen bei der Syphilis*. (Ein erster italienischer Beitrag.) Auf Grund seiner Unterss. gab Vf. unter den Bi-Präparaten den Vorzug der kolloidalen Bi-Lsg., in welcher er die 2-atomige Molekel annimmt und die schon durch ihre leichte Oxydierbarkeit gegenüber den Suspensionen von feinstverteiltem metallischem Bi sich unterscheidet, und dem Bi-Arseniat, als isotonische wss. Suspension oder durch Einführung in organische Verbb. l. gemacht. Er sieht diese Anschauung jetzt auch in Frankreich sich Bahn brechen, nachdem dort vorher den Alkalibismutylpräparaten, wie dem Trépol, das Wort geredet war. (Boll. Chim. Farm. 61. 673—79. 15/11. [Juni] 1922. Lab. von Dr. L. ZAMBELLETTI.) SPIEGEL.

Julius Flesch, *Simultanbehandlung des Hydrops mit Strophanthin-Novasurol*. Durch Simultanbehandlung (nach Vf. gleichzeitige Behandlung mit 2 oder mehreren gleichsinnig wirkenden Mitteln mit verschiedenen pharmakodynamischen Angriffspunkten) mit intravenöser Einverleibung von Strophanthin und intramuskulärer von Novasurol wurden bei Hydrops gute Erfolge erzielt. (Wien. klin. Wchschr. 35. 865—66. 1922. Wien.) FRANK.

J. Dumas und **D. Combiesco**, *Die dysenterische Vergiftung des Kaninchens und die Cholera- und Cholera-Vergiftung des Meerschweinchens durch die perorale Aufnahme von löslichen Ruhr- und Cholera-Toxinen*. Gibt man Kaninchen 4 Tage hintereinander per os je 10 ccm einer 8 Tage alten Kultur von SHIGA-KRUSE-Bacillen, so zeigen die Tiere 1 Tag nach der letzten Aufnahme Abmagerung, Paralyse aller Extremitäten, Darmstörungen und sterben z. T. nach kurzer Zeit. In der Darmschleimhaut findet man nur ausgedehnte Suffusionen, keine Ulceration. — Meerschweinchen vertragen 4—8 ccm Cholera-Toxine, hergestellt nach der Methode von METCHNIKOFF, ROUX und SALIMBENI, nach größeren Dosen sterben sie schnell. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 652—54. 16/10.* 1922.) SCHMIDT.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

F. Verzár, J. Bögel und W. Szányi, *Spannung und Dehnbarkeit bei Säurekontraktur und chemischer Kontraktur des Muskels*. Im Gegensatz zur Kontraktion nach elektrischer Reizung verläuft Säurekontraktur mit geringer Spannung und gesteigerter Dehnbarkeit. Bei Kontraktur durch Eiweißfüllungsmittel ist die Spannung stark vermehrt, die Dehnbarkeit aber vermindert. Die Totenstarre hat gewisse Ähnlichkeit mit der Säurekontraktur. (Biochem. Ztschr. 132. 64—81. 9/10. [12/5.] 1922. Debreczen, Inst. f. allg. Pathol.) MÜLLER.

Edward Mellanby, *Die Ätiologie der Rachitis*. Vf. entwickelt seine Auffassung, daß Rachitis eine Avitaminose ist. Es fehlt das fettlösliche Vitamin, ähnlich dem Vitamin A, bei einer das Wachstum sonst stark fördernden Kost (Cerealien). Diese beiden Einflüsse müssen im Gleichgewicht stehen. Ein sekundäres ätiologisches Moment ist Wohnung, Umgebung, zu geringe körperliche Betätigung. — Wenn P in der Nahrung fehlt, kann Vitaminzugabe nicht Rachitis heilen. Auch Ca muß in ausreichender Menge zu Gehote stehen. — Nicht die Kohlenhydrate in den Cerealien sind bei Vitaminmangel so verhängnisvoll, Hafermehl wirkt viel schlimmer als Reis und Weizenmehl, sondern die Kombination von Wachstumsanregung mit Fehlen des spezifischen Vitamins. Ultraviolette Strahlen heilen die Rachitis. Vf. glaubt, daß die Bestrahlung mit Sonnenlicht und Ähnlichem die B. von Vitamin fördert. (Brit. Medical Journal 1922. II. 849—53. Glasgow.) MÜ.

Emil Mengert, *Untersuchungen über den Fermentgehalt des Säuglingsmagens*. Das Mengenverhältnis von Lab: Pepsin ist beim Säugling genau gleich wie beim Erwachsenen. Vf. hält beide für höchstwahrscheinlich identisch, die verschiedene Funktion nur für eine Folge der verschiedenen Acidität im Säuglings- und Erwachsenenmagen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 33. 85—95. 1922. Leiden, Univ.; Ber. ges. Physiol. 15. 402. Ref. ARON.) SPIEGEL.

F. S. Hammett und J. E. Nowrey, *Die Rolle der Natrium- und Carbonationen und von Änderungen des Natrium-Calcium-Gleichgewichtes bei der Kontraktion des isolierten Duodenalsegments der Albinoratte*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 55. 404. 414; C. 1922. III. 1158.) 0,1 molare Carbonatlg. bewirkt nach Zusatz zu O₂-gesätt. Tyrodelsg. Kontraktion des Duodenums; weder Zunahme von Na, noch des Na-Ca-Verhältnisses, noch von HCO₃ ist die Ursache. (Amer. Journ. Physiol. 60. 48—51. 1/3. 1922. [10/11. 1921]. Philadelphia, WISTAR Inst.) MÜLLER.

Frederik S. Hammett, *Die Rolle, die Änderungen in der H-Ionenkonzentration bei den Bewegungen des Dünndarms spielen*. (Vgl. HAMMETT u. NOWREY, Amer. Journ. Physiol. 60. 48; vorst. Ref.) Die vorstehend beschriebene Wrkg. ist die Folge einer Änderung der [OH⁻]. — Auch Änderungen der [H⁺] wirken auf die Motilität des Dünndarmmuskels. OH kontrahiert, H erschlafft. Während der Verdauung spielen diese Änderungen mit eine Rolle. (Amer. Journ. Physiol. 60. 52 bis 58. 1/3. 1922. [10/11. 1921.] Philadelphia, WISTAR-Inst.) MÜLLER.

Hans Schaal, *Schilddrüse und Flüssigkeitsaustausch. Beobachtungen hierzu bei intravenösen Kochsalzinfusionen und Wassergaben per os bei Kaninchen vor und nach Entfernung der Schilddrüse*. Entfernung der Schilddrüse oder Fütterung mit Schilddrüsensubstanz ändern bei Kaninchen nichts im NaCl-Stoffwechsel und in der Diurese nach NaCl-Infusion. — Eingabe von W. per os wirkt dagegen auf die Diurese bei Zugabe von Thyreoidin stärker, nach Entfernung der Schilddrüse schwächer als n. (Biochem. Ztschr. 132. 295—308. 9/10. [2/6.] 1922. Freiburg i. Br., Med. Klinik.) MÜLLER.

Frank C. Mann und Thomas Byrd Magath, *Untersuchungen über die Physiologie der Leber*. II. *Die Wirkung der Leberexstirpation auf den Blutzuckerspiegel*. (I. vgl. MANN, Amer. Journ. of the med. sciences 161. 37; C. 1921. III. 430.) Der

Blutzucker sinkt sofort nach der Operation und weiter parallel dem klinischen Verh.: Bei ca. 0,05% erste Krankheitssymptome, bei 0,03% Tod. Das Muskelglykogen nimmt um 50% ab. Gleiches wie beim Hunde findet sich bei Gans, Fischen und Schildkröten. (Arch. of intern. med. 30. 73—84. 1922. Rochester, MAYO found. and clin.; Ber. ges. Physiol. 15. 417. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Gustav Endres, *Über Gesetzmäßigkeiten in der Beziehung zwischen der wahren Harnreaktion und der alveolaren CO₂-Spannung*. Nach der Mahlzeit ändert sich die Harnrk., gemessen mit der MICHAELISschen Indikatorenmethode, und die alveolare CO₂-Spannung gleichsinnig. Nach Fleischkost ist der Anstieg steiler und der Abfall erfolgt rascher, als nach Kohlenhydrataufnahme. Die Annahme HASSELBALCHS, dass die Alkalescenzzunahme mit der HCl-Absonderung im Magen garnichts zu tun habe, ist nicht richtig. Bei Anacidität fehlt der Kurvenanstieg! — Auch durch Muskularbeit steigen p_H des Harns und alveolare CO₂-Spannung gleichsinnig. Im Schlaf und nach *Morphin* nimmt dagegen die Alkalescenz des Harns ab und die alveolare CO₂-Spannung zu. Beide Male ist das Atemzentrum in einem Zustand herabgesetzter Reizbarkeit. Nach *Kaffein*, das ja die Erregbarkeit des Atemzentrums erhöht, nehmen Alkalescenz und CO₂-Spannung gleichsinnig zu. — Die Änderungen der Rk. des Harns im Laufe des Tages stehen also in gesetzmäßigen Beziehungen zu den Schwankungen der alveolaren CO₂-Spannung und zeigen die regulatorische Tätigkeit der *Nieren* an. (Biochem. Ztsch. 132. 220—41. 9/10. [24/5.] 1922. München, I. med. Klinik) MÜLLER.

Arthur D. Hirschfelder und Raymond Bieter, *Die Wirkung von Phenolsulfonphthalein auf die glomeruläre Zirkulation beim Frosch*. Trotz bester Zirkulation schwankt die Rk. in den Glomerulis um p_H = 7,2 bald nach der sauren, bald nach der alkal. Seite. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 415—16. 1922. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 15. 423. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

A. Bornstein und Kurt Holm, *Über den Mechanismus der Parasymphathicusglykämie*. Nach Entfernung der Nebennieren erfolgt bei Kaninchen und Hunden der Lähmungstod innerhalb weniger Std. unter gleichzeitigem Sinken des Blutzuckerspiegels. Ist im Augenblick des Todes relativ viel Glykogen in der Leber, so steigt der Blutzucker nach dem Atemstillstand noch stark an. — *Pilocarpin* erzeugt wie bei n. Tieren Hyperglykämie, doch ist sie nach Nebennierenentfernung nur etwa halb so groß. — Auch nach *Atropin*gabe erfolgt durch CO bei Tieren ohne Nebennieren Steigen des Blutzuckers. — Bei der Hyperglykämie durch *Pilocarpin* besteht keine Asphyxie. (Biochem. Ztschr. 132. 138—53. 9/10. [21/5.] 1922. Hamburg, Pharmakol. Inst. St. Georg.) MÜLLER.

Kazys Naswitis, *Über eine neue Funktion der Milz*. Vf. sieht auf Grund seiner Verss. in der Milz ein übergeordnetes, regulatorisches Zentralorgan für das Knochenmark, das durch Zusendung von Hormonen hemmende und erregende Wrkg. ausüben kann. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1441. 27/10. 1922. Berlin, Univ. Pathol. Inst.) FRANK.

Jessie L. King, *Eine Studie über die gerinnungshemmenden Stoffe in der Uterusschleimhaut*. Der Preßsaft des nichtgraviden Uterus enthält Antithrombin, der des graviden selten, doch sind die Resultate nicht regelmäßig. — Die gerinnungshemmende Substanz, die die Gerinnung des Menstrualblutes beim Menschen hindert, scheint im Schweineuterus nicht wirksam zu sein. — Antithrombin und sein Proferment finden sich im Schweinedarm. Im Menstrualblut fehlen Fibrinogen, Thrombin und Antithrombin. Es gerinnt n. nach Passieren der Uterusschleimhaut. Abgegeben wird das Serum mit kleinen Blutklumpen. (Amer. Journ. Physiol. 57. 444—53. 1/10. [21/6.] 1921. Baltimore, GOUCHER Coll.) MÜLLER.