

PAUL JACOBSON †.

Am Abend des 25. Januar entschlief sanft, ohne zum Bewußtsein seines schweren Leidens gelangt zu sein,

Geh. Rat Prof. Dr. Paul Jacobson.

Seit mehr als 30 Jahren an der Spitze der literarischen Unternehmungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft stehend, hat er diesen Werken den Stempel seines Geistes aufgeprägt. Es ist hier nicht der Ort, seiner Verdienste um die Neugestaltung des Beilstein, des Richter-Stelzner'schen Lexikons und seiner Bemühungen eingehender zu gedenken, durch die das Chemische Zentralblatt als sachliche Grundlage aller dieser Unternehmungen für die Gesellschaft gewonnen und ausgestaltet worden ist. Auch nachdem er die Leitung der Zentrale der literarischen Unternehmungen niedergelegt hatte, ist er den verantwortlichen Leitern ein väterlicher Freund geblieben, der in selbstlosester Weise — Selbstlosigkeit war seine hervorragendste Charaktereigenschaft — immer und immer wieder seine reichen Erfahrungen zur Verfügung gestellt hat. Fast dreißigjährige eifrige, durch keinen einzigen Mißton getrübt Gemeinschaftsarbeit ist durch den allzu frühen Tod Paul Jacobsons zerrissen worden. Wir Beamte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die wir uns ihren literarischen Bestrebungen gewidmet haben, verloren in Paul Jacobson unseren Vater. Sein Wesen und Wirken werden bei uns nicht vergessen werden.

Die Redaktion des Chemischen Zentralblatts

A. Hesse.

L. Spiegel.

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

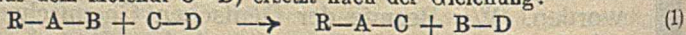
Hermann Schelenz †. Nachruf. (Pharm. Ztg. 67. 841—42. 4/10. 1922.) MANZ.
G. v. Hevesy, *Über die Auflockerung von Krystallgittern*. Als Maß für die Fähigkeit der Krystallbausteine, ihren Platz im Gitter zu verlassen, bietet sich außer der Diffusion auch das elektrolyt. Leitvermögen fester Salze, über das ein reicheres Zahlenmaterial vorliegt. Die elektrolyt. Leitfähigkeit hängt von der Ionenzahl und

dem Widerstande gegen die Fortbewegung der Ionen ab. Da erstere vom Vf. für einen bestimmten Körper im festen und fl. Zustande als etwa gleich angenommen wird, ergibt sich als Maß des Auflockerungsgrades des Krystallgefüges das Verhältnis der elektrolyt. Leitfähigkeit dicht oberhalb und unterhalb des F. Dieses Verhältnis variiert von 20000 bei den sehr stabilen Krystallgittern von $(K, Na)NO_3$ bis zu 0,9 bei dem weitgehend aufgelockerten Gefüge von AgJ . Zwischen dem so definierten Auflockerungsgrade und dem Ausdehnungskoeffizienten, der Kompressibilität oder dem Ionenabstande läßt sich kein Zusammenhang erkennen. Die Überschreitung des DULONG-PETITSchen Wertes der spezif. Wärme fester Körper bei hohen Temp. wird mit der fortschreitenden Auflockerung des Krystallgitters mit steigender Temp. in Verb. gebracht, u. Vf. nimmt an, daß die spezif. Wärme vor Beginn des Schmelzens den DULONG-PETITSchen Wert notwendig übersteigen muß, sofern der F. im klass. Gebiet liegt. Das Integral über diese „überschüssige“ spezif. Wärme bezeichnet Vf. als Auflockerungswärme und berechnet es für Na und K. Eine quantitative Beziehung dieser Größe zu dem oben definierten Auflockerungsgrade läßt sich mangels geeigneter Daten nicht angeben.

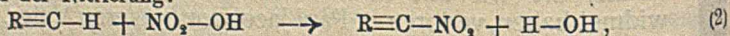
Dagegen läßt sich an vielen Beispielen zeigen, daß der Auflockerungsgrad eines Krystalles um so größer ist, je geringer die Elektronenaffinität, d. h. die erforderliche Arbeit ist, um die den Krystall aufbauenden Ionen in den ungeladenen Atomzustand überzuführen. Daraus schließt Vf., daß die Auflockerung des Gitters durch Störungen des n. Zustandes einzelner Ionen verursacht wird. Da die Auflockerung ihrerseits einen leichteren Materietransport zur Folge hat, läßt sich auf diese Weise die Erhöhung der elektrolyt. Leitfähigkeit fester Salze durch Bestrahlung erklären. Je geringer die Auflockerungstendenz des Krystalles ist, um so größer muß die Frequenz der wirksamen Strahlung sein. Wirken Temp. oder Licht auf die Krystallatome derart ein, daß Elektronen freigemacht werden, so tritt als Grenzfall der hier besprochenen Erscheinungen metall. Leitung auf. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 337—52. 30/7. [30/3.] 1922. Kopenhagen, Univ.) WOHL.

W. F. Brandsma, *Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten*. Vf. gibt eine übersichtliche Darst. der theoret. Wege, auf denen man zu Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten gelangt. (Chem. Weekblad 19. 318—22. 5/9. [Mai] 1922. Delft.) MARK.

F. E. C. Scheffer, *Gleichzeitige Reaktionen von derselben Wahrscheinlichkeit*. Wird in einem Molekül $R-A-B$ das Atom oder die Atomgruppierung B durch die Gruppe C (aus dem Molekül C-D) ersetzt nach der Gleichung:



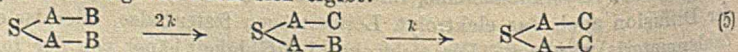
wie z. B. bei der Nitrierung:



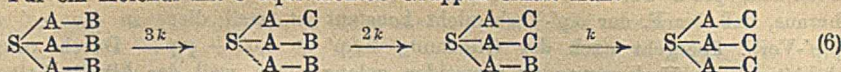
so hängt im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Natur der Gruppe R ab. Ändert sich die Konst. von R in der Nähe der Bindungsstelle mit A, so wird dieser Einfluß groß sein. Bei genügender Entfernung der betreffenden Änderung (Substitution) kann er unwirksam werden, so daß die folgenden Gleichungen mit den Gruppen R und R', die letztgenannte Bedingung erfüllen, gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen:



Die Gleichungen (3) und (4) brauchen aber nicht unabhängig voneinander zu sein, so können sich auch im Molekül $S \begin{smallmatrix} A-B \\ A-B' \end{smallmatrix}$ vollziehen, in dem B und B' äquivalent sind, worauf folgende Form sich ergibt:



Für ein Molekül mit 3 äquivalenten Gruppen erhält man:



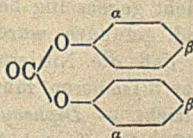
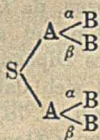
Die Geschwindigkeitskonstante k z. B. in (5) ist bei der ersten Rk. doppelt so groß als bei der zweiten, da ja zu Anfang das Molekül noch 2 substituierbare Gruppen hat. Durch Wahrscheinlichkeitsüberlegungen an den Gleichungen (5) u. (6) läßt sich dartun, daß [wie schon in (3) und (4)] zwischen den Konz. der Substanzen eine Beziehung besteht, die unabhängig ist von der Zeit und einer eventuellen katalytischen Beschleunigung. Bezeichnet z die Anzahl der reagierenden Atome C und r, x, y, s die Anzahl der Moleküle der 4 Substanzen in der Reihenfolge in (6), so ist:

$$r + x + y + s = a \quad \text{und} \quad x + 2y + 3s = z \quad (7) \text{ und } (8)$$

a und z bleiben bei jeder Molekülverteilung konstant und auf Grund der Überlegung, daß diejenige Verteilung eintreten wird, deren Bildungswahrscheinlichkeit ein Maximum ist, läßt sich die Gleichung errechnen:

$$s = \frac{z^3}{27a^2} \quad (9)$$

Diese gibt z. B. bei der *Verseifung der Fette* die Beziehung zwischen den Mengen von Glycerin und freier Säure während der Rk. Führt man die „relativen“ Konz. des Glycerins und der Säure ein ($S = s/a$; $Z = z/3a$), so erhält man auf eine andere Weise als TREUB (Journ. de Chim. physique 16. 107; C. 1918. II. 568) die Gleichung $S = Z^3$.



Einen Spezialfall gibt das nebenstehende Schema, das im Falle der Nitrierung des *Diphenylcarbonats* praktisch nachgeprüft wurde (nächst. Ref.), worin die 2 an S gebundenen Gruppen zwar äquivalent sind, aber wo Sekundärrkk. möglich erscheinen, weil an A zwei nichtäquivalente Atome B

(hier Wasserstoff) gebunden sind, von denen das eine oder das andere durch ein Atom C ersetzt sein kann, aber nicht beide. Die Nichtäquivalenz wird durch α und β ausgedrückt: für das Diphenylcarbonat bezieht sich α auf die *o*- und β auf die *p*-Stellung. Wird die Nitrierung mit einem Überschuß von HNO_3 ($s > 2a$) ausgeführt, so daß nur die 3 Dinitrophenylcarbonate entstehen, und bezeichnet s_1, s_2, s_3 deren Molekülzahl und z_1, z_2 die Zahl der bei der Verteilung eingegangenen Substitutionen α und β , so gelten die Gleichungen:

$$s_1 = \frac{z_1^2}{4a}; \quad s_2 = \frac{z_1 z_2}{2a}; \quad s_3 = \frac{z_2^2}{4a}.$$

(Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 477—87. 15/7. [31/5.] 1921. Delft, Univ. Technique.)

BEHRLE.

J. M. A. Hoefflake, *Die Nitrierung der Phenylcarbonate*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 36. 24; C. 1916. II. 382.) Die Nitrierung des *Diphenylcarbonats* mit überschüssiger HNO_3 ergibt die *o,o'*-, *o,p'*- und *p,p'*-Dinitrophenylcarbonate. Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung von SCHEFFER (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 40. 477; vorst. Ref.) muß die Beziehung bestehen $o,o' : o,p' : p,p' = z_1^2 : 2z_1 z_2 : z_2^2$, worin z_1 und z_2 die Menge der Gruppen *o* und *p* bezeichnen. Theoretisch entspricht dies einem Gehalt von 1,1% an *o,o'*, 19,0% an *o,p'* und 79,9% an *p,p'*: gefunden wurden 0,7, 19,8 und 79,5%, welches Ergebnis also die Theorie bestätigt und woraus folgt, daß sich die Phenylgruppen im Diphenylcarbonat praktisch nicht gegenseitig beeinflussen, wobei darauf hinzuweisen ist, daß der Gehalt an *o,p'* etwas zu hoch, der an *o,o'* und *p,p'* etwas zu tief gefunden wurde. — Zur Best. der Zus. des

Nitrierungsprod. wurde die Schmelzpunktmethode verwendet. Dabei stellte sich heraus, daß der F. der o,p' -Verb. nicht konstant ist, weil diese in die o,o' - und p,p' -Verb. übergeht nach der Gleichung $2o,p' \rightleftharpoons o,o' + p,p'$. Durch rasches Arbeiten diese Umlagerung zu vermeiden gelang nicht, weil der Alkaligehalt des Glases sehr stark katalyt. beschleunigend wirkt. Es wurde deshalb das ternäre Schmelzdiagramm der 3 Dinitrophenylcarbonate in alkalifreiem Jenaer Glas aufgenommen, wobei festgestellt werden konnte, daß die p,p' -Verb. in 2 Modifikationen existiert: Prismen F. 142,2° und feine Nadeln, die ca. 2° tiefer schm., mit einem Übergangspunkt gegen 125°. Über 125° sind die Prismen, unterhalb die Nadeln stabil. Mit Hilfe eines alkal. Katalysators (erst Na_2CO_3 , dann o -Nitrophenolnatrium 2 mg auf 2 g Mischung) wurde dann das o,p' -Deriv. rasch umgewandelt, wodurch die binäre Schmelzkurve o,o' - p,p' ermittelt werden konnte, in der die Schmelztemp. als Funktion der „Bruttokonz.“ an o,o' - p,p' auftritt. Auf diese Schmelzkurve und die graph. Darst. der ternären Schmelze wurde eine Methode zur Best. der Zus. der Nitrierungsprod. gegründet, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind und die im Prinzip bei all den selten vorkommenden Fällen von pseudobinären-ternären Systemen verwendet werden kann.

Die Tatsache, daß die mit und ohne Katalysator bestimmten FF. bei derselben Temp. liegen d. h. daß das Nitrierungsprod. ein Gemisch im inneren Gleichgewicht ist, in dem der Katalysator keine Änderung hervorruft, ist beweisend für die Schlußfolgerung von SCHEFFER (l. c.), daß zwischen den Konz. der erhaltenen Substanzen eine von Katalyse unabhängige Beziehung besteht. — Die Nitration des o - und des p -Mononitrodiphenylcarbonats bestätigt den Schluß, daß die beiden Phenylgruppen sich während der Nitrierung nicht gegenseitig beeinflussen, da fast exakt die theoretischen Mengen an Dinitroprod. gefunden wurden. Am bei der o -Verb. erhaltenen Resultat ließ sich dartun, daß die Nitrierung des Diphenylcarbonats direkt zum errechneten Verhältnis der 3 Isomeren führt und sich dabei keine Wanderung von Nitrophenylgruppen vollzieht. — *Diphenylcarbonat*, E. 78,6°, Kp. 312°. — *o-Nitrophenylcarbonat* ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$)₂CO₂. Darst. nach HENTSCHEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 27. 41) aus COCl₂ und o -Nitrophenolnatrium. Krystallisiert mit 1 Mol. Bzl., die an der Luft rasch verschwinden. F. 112,6°. — *p-Nitrophenylcarbonat*, F. 142,2°, krystallisiert ebenfalls mit Bzl. — *Phenylcarbonylchlorid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl}$. Durch rasches Einleiten von COCl₂ in eine 10% ig. Na-Phenolatlg. bei ca. 30° und Ausziehen der öligen M. mit PAe. Kp.₁₂ 83–84°, n_{11} 1,5180. Ausbeute 44%. — *Phenyl-o-nitrophenylcarbonat*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. 40 g o -Nitrophenolnatrium in 150 ccm W. und 35 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{COCl}$ in 150 ccm Ä. werden einige Zeit energisch gerührt. Nach Abtrennen der äth. Schicht, Trocknen und Abdest. des Ä. öliger Rückstand, der mit Bzl. krystallisiert. Aus Bzl. weiße Krystalle F. 36°. — *Phenyl-p-nitrophenylcarbonat*, aus Bzl., F. 127°. — *o-Nitrophenyl-p'-nitrophenylcarbonat*, durch Nitrieren der o -Mononitroverb. Aus Bzl. F. 130,1°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 488–518. 15/7. [31/5.] 1921. Delft, Univ. Technique.) BEHRLE.

Robert N. Pease, *Die Größen der Atome in Krystallen vom Diamanttypus*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 769; C. 1922. III. 93.) Vf. gibt die Größe der Atomradien in Å für verschiedene Elemente nach den neuesten Ermittlungen: Neontypus (Diamant) 0,77; Argontypus (Si, S, Cl) 1,17; Kryptontypus (Ge, Cu, Zn, Br) 1,22; Xenontypus (graues Sn, Ag, J) 1,40 wie auch die interatomaren Entfernungen für SiC, ZnS, CuCl, CuJ, AgJ, CuBr. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1497–98. Juli 1922. Princeton [N. J.], Univ.) BEHRLE.

J.-A. Muller, *Über den Grad der molekularen Polymerisation beim kritischen Zustande*. Die mittlere Molekularassoziation n eines monomolekularen Gases beim krit. Punkt ist $= R/R_c$, wenn R die Gaskonstante für die idealen Gase und R_c die beim krit. Punkte bedeutet. Nach bekannter Ableitung aus dem Theorem der

übereinstimmenden Zustände ist dann $n = \sqrt[3]{\frac{R \cdot T_c}{P_c V_c}}$, wo T_c , P_c , V_c die krit. Größen sind. Vf. hat die Werte für n für folgende Stoffe berechnet:

	n		n
Helium	0,923	Methylalkohol	1,707
Argon	1,285	Äthylalkohol	1,507
Xenon	1,358	i-Propylalkohol	1,499
Wasserstoff	1,227	Methylchlorid	1,425
Sauerstoff	1,233	Kohlenstofftetrachlorid	1,380
Stickstoff	1,285	Fluorbenzol	1,423
Chlor	1,363	Chlorbenzol	1,416
Wasser	1,840	Brombenzol	1,429
Stickstoffoxydul	1,359	Jodbenzol	1,418
Ammoniak	1,543	Äthyläther	1,430
Kohlenoxyd	1,328	Ameisensäuremethylester	1,470
Kohlendioxyd	1,351	„ äthylester	1,461
Zinntetrachlorid	1,404	„ n-propylester	1,451
Methan	1,300	Essigsäuremethylester	1,479
n-Pentan	1,412	„ äthylester	1,481
Methylbutan	1,400	„ n-propylester	1,476
n-Hexan	1,437	Propionsäuremethylester	1,465
Dimethylbutan	1,403	„ äthylester	1,471
n-Heptan	1,445	Buttersäuremethylester	1,464
n-Octan	1,450	i-Buttersäuremethylester	1,449
Diisobutyl	1,429	Essigsäure	1,872
Cyclohexan	1,390	Acetonitril	2,025
Benzol	1,408	Propionitril	1,825

Wie ersichtlich, ist einzig das *He* nicht polymerisiert. Bei Gasen, die bei gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temp. sich nahezu ideal verhalten, ist n verhältnismäßig wenig erhöht. Von den organ. Verb. sind die Alkohole stärker polymerisiert als die KW-stoffe und die Ester. Der Einfluß der Isomerie ist wenig merklich. Die höchsten Werte für n zeigen W., Essigsäure und die Nitrile. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 760—61. 30/10.* 1922.) MEYER.

Max Geloso, *Bemerkungen über Adsorptionerscheinungen*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über verschiedene Adsorptionstheorien und Adsorptionsformeln und berichtet dann über eigene Verss. Es wurde beobachtet, daß bei der Einw. von Ammoniumpersulfat auf *Manganosäure* in saurer Lsg. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1629; C. 1922. III. 1326) Ndd. entstehen, die neben MnO_2 , auch MnO enthalten und daß bei Ggw. wachsender Mengen von Fe^{III} -Salzen das MnO immer mehr verschwindet, indem zugleich Fe bis zu einem Maximum adsorbiert wird, das von der Acidität der Lsg. abhängt. Je schwächer außerdem die Säure des mit dem Fe verbundenen Anions, je stärker also der Grad der hydrolyt. Spaltung ist, desto stärkere Adsorption findet statt. Hiermit steht im Zusammenhang, daß das Fe in Form des Hydroxyds zur Adsorption gelangt. Aus diesen Beobachtungen folgert Vf., daß es sich um eine Ausflockung des kolloidalen Eisenhydroxyds durch das Gel des Mn-Nd. handelt. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 4. 293—98. 15/10. 1922.) MEYER.

Herman V. Tartar und **Zalia Jencks Galley**, *Die Rolle der Wasserstoffionenkonzentration bei der Fällung von Kolloiden*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. untersuchen den Einfluß der $[H^+]$ auf die Fällung von *Mastix-* und *Gummiguttolen*

durch Säuren und Salzsäure. Säuren — verwendet wurden HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $(\text{COOH})_2$ — fallen etwa bei derselben $[\text{H}^+]$, pH ca. 2,6 (2,7—2,5), ohne Rücksicht auf die Konz. des Kolloids, das negative Ion der Säuren ist also ohne Wrkg. Die K- bzw. NH_4 -Salze dieser Säuren zeigen in der $[\text{H}^+]$ der nach der Fällung überstehenden Lsg. weitgehende Unterschiede z. B. von pH 4,3 (KCl) bis zu pH 8,0 ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) bei Mastixsol. Letztere Fällungswertdifferenzen sind typisch für die Verss., die öfters als Grundlage für die Feststellung zitiert werden, daß das Ion mit derselben Ladung wie die Kolloidteilchen eine ausgesprochene Wrkg. hat. — Wird immer derselbe Betrag an Salz (75 Milliäquivalent pro l), wie er bei KCl erforderlich war, genommen und dann bis zur vollständigen Fällung mit der zugehörigen Säure angesäuert, so sind die Fällungswerte wieder ziemlich konstant ca. pH 4,5, die Schwankungen (pH 4,0—5,1) sind größer als bei den Säuren, wenngleich sie vielleicht noch innerhalb der Versuchsfehler liegen. Sichtlich hat das Anion sehr wenig oder gar keinen Einfluß. Die K- und NH_4 -Ionen haben denselben Fällungswert. — Verss. mit $\frac{1}{2}$ verd. Solen zeigten, daß diese auch nur $\frac{1}{2}$ der ursprünglichen Konz. der fallenden Salze benötigten, wenn die $[\text{H}^+]$ annähernd die gleiche war. Diese Fällungen waren in 24 Stdn. vollständig. — Die Versuchsergebnisse führen zur Meinung, daß das Gesetz von BURTON und BISHOP (Journ. Physical Chem. 24. 701; C. 1921. III. 693) über die Wrkg. der Kolloidkonz. auf den Fällungswert einwertiger Ionen irrig ist, da er die $[\text{H}^+]$ nicht berücksichtigt, und zur Ansicht, daß KRUYT und VAN DER SPEKS (Kolloid-Ztg. 25. 1; C. 1919. III. 511) Anschauung, ein verd. Kolloid bedinge eine größere Elektrolytkonz. als ein konzentrierteres wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit der Kollision einzelner Partikelchen, wenig Wert hat, da ja, wie oben ausgeführt, die Fällungen mit den verd. Solen nach 24 Stdn. beendet waren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2212—18. Nov. [17/7.] 1922. Seattle [Washington], Univ.)

BEHRLE.

W. R. Cooper, *Die elektrochemischen Effekte von Wechselströmen, die einem Gleichstrom überlagert sind*. Vf. beschreibt die Versuchsanordnung der Elektrolyse bei niederen und höheren Frequenzen und bei verschiedenen Amplituden des Wechselstromes. Zuerst wurden Verss. mit Cu -Elektroden in CuSO_4 mit 5%ig. H_2SO_4 ausgeführt. Das Ergebnis lautet bei $\frac{1}{2}$ -std. Versuchsdauer:

	Überlagerter Wechselstrom	Kathode Zunahme	Anode Abnahme
Gleichstrom $\frac{1}{4}$ Amp.	—	0,160 g	0,165 g
Wechselstrom $\frac{1}{4}$ Amp.	—	0,0015 „	0,002 „
Beide Ströme	0,26 Amp.	0,162 „	0,1655 „
Beide Ströme	0,11 „	0,161 „	0,1645 „
Hochfrequenzstrom	—	0,001 „	0,0005 „
Gleichstrom mit Hochfrequenzstrom	—	0,168 „	0,170 „

Die anderen Verss. wurden mit Pt-Elektroden von 0,41 mm Durchmesser ausgeführt und ergaben folgendes: 1. Der Wechselstromeffekt einer elektrolytischen Zelle ist abhängig von den beiden Werten des Gleich- u. überlagerten Stromes. — 2. Der Wechselstromeffekt verschwindet nicht sofort nach Ausschalten des Wechselstromes. — 3. Der Wechselstromeffekt nimmt mit der Spannung zu, und zwar bei Nieder- und bei Hochfrequenz. Im letzteren Falle setzt die Zunahme später ein u. nimmt schneller zu. (Trans. Faraday Soc. 18. 102—11. Okt. [22/5.] 1922.) KNOOPS.

K. T. Compton, *Die Physik der Drei-Elektrodenröhre*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. unserer Kenntnis von den Vorgängen in der Elektronenröhre. Es wird zunächst die Elektronenemission behandelt, wobei Vf. besonders auf die Geschwindigkeitsverteilung unter den Elektronen und die Arbeitsfunktion oder Verdampfungswärme der Elektronen eingeht. Sodann wird der Einfluß der Raum-

ladungen auf den Elektronenstrom besprochen. Mit Hilfe der Theorie der elektrischen Bilder berechnet Vf. für *Wolfram* die Elektronendichte in verschiedenem Abstände von der Metalloberfläche bei verschiedenen Tempp. und erwähnt den Nachweis der Elektronenatmosphäre über einem Metall durch einen Vers. bei dem durch Annäherung eines h. W.-drahtes an einen Streifen gleichen Metalls eine vielfache Vergrößerung des Elektronenstromes erzielt wurde. Schließlich werden die elektr. Ventilwrg., die eigentliche Dreielektrodenröhre und die Erscheinungen bei gasgefüllten Röhren erörtert. Über Verzögerungserscheinungen in gasgefüllten Röhren, die sie als Verstärker von Hochfrequenzströmen ungeeignet machen, werden noch unveröffentlichte Ergebnisse von KANNENSTINE wiedergegeben. (Journ. Franklin Inst. 194. 29—48. Juli. [13/4.] 1922. Princeton Univ.)

WOHL.

Julius Schmidt, *Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von gut phosphoreszierendem Zinksulfid*. Die Stärke der Phosphoreszenz des ZnS wird durch die Chloride von Ca, Ba, Sr und namentlich von Mg günstig beeinflusst. Die Erregbarkeit wird durch Wolframate und Vanadate gefördert. Metallsalze, die dunkel gefärbte Sulfide liefern, schwächen oder verhindern die Phosphoreszenz. Zur Darst. guter, grün leuchtender Phosphore wird gefälltes und getrocknetes ZnS mit einer Lsg. von CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , MgCl_2 und NH_4 -Wolframat durchfeuchtet und 40 Min. auf Rotglut erhitzt, worauf man die l. Salze auswäscht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3988—89. 9/12. [4/11.] 1922. Stuttgart, Techn. Hochsch.)

RICHTER.

W. H. Fulweiler und James Barnes, *Eine Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum im Ultraviolett gibt*. Vf. lassen einen $\frac{1}{2}$ mm langen Funken zwischen verstellbaren Wolframstäben unter fließendem W. in 1 cm Abstand vom Quarzfenster übergehen. Im Primärkreis (15 Amp. 110 Volt) liegt ein Hg-Unterbrecher, im Sekundärkreis liegen 2 Leydener Flaschen (je 0,001 Mikrofarad) und in Serie zu dem Wolframfunken eine Funkenstrecke zwischen Zinkelektroden, gegen die Luft geblasen wird. Das Funkenspektrum reicht kontinuierlich bis 2050 Å., die Elektroden erfordern nur sehr geringe Regulierung. (Journ. Franklin Inst. 194. 83—86. Juli. [3/5.] 1922. Philadelphia.)

WOHL.

Fritz Weigert, *Über die Absorption und Dispersion der Strahlung*. Vf. gibt eine Theorie der in früheren (vgl. Ztschr. f. Physik 2. 1. 3. 437; C. 1922. III. 218) Arbeiten untersuchten Anpassung gewisser lichtempfindlicher Systeme an die Farbe und Schwingungsrichtung einer linear polarisierten erregenden Strahlung. Das einfallende Licht bewirkt primär die Ausschleuderung eines Elektrons aus einem Atom oder Molekül, dem sogen. Elektronengeber, mit der kinet. Energie $h \cdot \nu$ in einer durch die Schwingungsrichtung des elektr. Vektors der Strahlung bestimmten Bahn, und zwar nur dann, wenn an der Stelle des Gebers sich ein Maximum der magnet. Verschiebung befindet. Wird die Ionisierungsenergie nicht überschritten, so kehrt das Elektron im allgemeinen an seinen Ausgangsort zurück, wobei eine Welle von der Frequenz der erregenden Strahlung emittiert wird. Diese Welle ist jedoch um die Flug- oder Springzeit des Elektrons verzögert, die mit steigender Frequenz sich vergrößert. So erklärt sich die n. Dispersion. Ist die Frequenz klein, die Springzeit also kurz, so ist das Elektron bereits zurückgekehrt, wenn dasselbe Atom nach einer halben Periode wieder erregt wird. Ist die Springzeit gleich einer halben Periode der Strahlung, so vernichtet die emittierte Impulselle die erregende und es liegt vollständige Absorption vor. Ist die Springzeit nur wenig größer, so tritt eine scheinbare Vergrößerung der Lichtgeschwindigkeit, also anomale Dispersion auf. Auch Doppelbrechung, Cirkularpolarisation und wenigstens qualitativ die anomale Dispersion der Spektrallinien lassen sich mit diesen Anschauungen deuten.

Trifft das ausgeschleuderte Elektron im Aphel seiner Bahn auf ein fremdes Molekül, den Elektronenfänger, so wird es von diesem aufgenommen und die erregende Strahlung wird so durch Zusammenwirken mehrerer Moleküle absorbiert.

In den Fällen, in denen Vf. Anpassungserscheinungen beobachtet hat, ist das lichtempfindliche Molekül umgeben von einer Anzahl an sich farbloser Elektronenfänger, die in den verschiedensten Abständen und Richtungen ungeordnet um den Geber verteilt sind und demnach Licht der verschiedensten Farbe und Schwingungsrichtung zu absorbieren vermögen. Da die Bahn des abgelösten Elektrons umso kleiner ist, je geringer die Frequenz der Strahlung, so verschiebt sich die Absorption des Systems nach Rot, wenn die Elektronenfänger dicht um den Geber gelagert sind und an Zahl überwiegen, nach Violett, wenn das Verhältnis beider zu gunsten der Elektronengeber verschoben wird, wie aus den Unterss. von W. SCHOELLER (Diss., Leipzig, 1921) hervorgeht. Man kann also durch spektr. Messungen beide Bestandteile trennen.

Bei den ausgewaschenen Photochloridgelatineschichten kehrt das freigewordene Elektron nach Absorption durch den Fänger wieder zum Ag-Atom zurück. Die bleibende Änderung besteht in einer Abstandsänderung von Geber und Fänger während des kurzen ionisierten Zustandes beider. So erklärt sich die gerichtete Verschiebung der Absorptionsbande. In unausgewaschenen Schichten bewirkt das Elektron die Abscheidung von Ag aus den als Fänger zu betrachtenden Ag-Salzen und ruft damit ebenfalls einen gerichteten Effekt hervor. In Cyaninkolloidumschichten werden die als Fänger wirkenden Nitrocellulosemoleküle durch Aufnahme des Elektrons chem. angegriffen und fallen für die weitere Absorption aus, so daß neben der Ausbleichung auch Farbenanpassung und Dichroismus auftreten. Auch die Verschiebung der Absorptionsbande der Lsg. eines Tetramminkupfersalzes ins Rot bei Zusatz von viel NH_3 wird mit der Fängerwrkg. der NH_3 -Moleküle gedeutet. In all diesen Fällen, wo neben der Eigenabsorption der Moleküle Absorptionsveränderungen durch Nachbarmoleküle stattfinden, verliert das BEERSche Gesetz seine Gültigkeit. (Ztschr. f. physik. Ch. 101. 414—44. 30/7. [29/3.] 1922. Leipzig, Phys.-chem. Inst.)

WOHL.

B. Anorganische Chemie.

Josef Mattauch, *Neue Versuche zur Photophorese*. Vf. hat die von EHRENSHAFT (Ann. der Physik 56. 81; C. 1918. II. 592), von PARANKIEWICZ (Ann. der Physik [4] 57. 489; C. 1919. I. 334) und vom Vf. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. 867; C. 1922. I. 245) vorgenommenen Verss. an Se-Probekörpern auch auf Te-Probekörper ausgedehnt u. die Ergebnisse graph. dargestellt. (Physikal. Ztschr. 23. 444—47. 15/10—1/11. 1922. Wien, III. Physikal. Inst. d. Univ.) KNOOPS.

A. Damiens, *Über die Krystallisation des amorphen Tellurs*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1344; C. 1922. III. 695.) Vf. hat die Krystallisationswärme des Te durch Best. der Reaktionswärmen von krystallisiertem und amorphem Te mit Br neu bestimmt. Es ergab sich die Gleichung: $\text{Te amorph} = \text{Te kryst.} + 2,63 \text{ cal.}$, die im Widerspruch steht zu den Verss. von BERTHELOT u. FABBE, nach denen die Krystallisation des amorphen Te ein endothermer Vorgang sein soll. Als Rk.-Fl. hat Vf. eine Lsg. von Br in starker HCl benutzt, von der Te in allen Modifikationen sehr schnell angegriffen wird, während bei Verwendung der von BERTHELOT u. FABBE benutzten Mischung von Br u. wss. Lsg. von Br das reine krystallisierte Te nur unvollkommen angegriffen wird und das entstehende TeBr_4 teilweise dissoziiert. Langsam erkaltetes, durch Abschrecken der Schmelze entstandenes, durch Sublimieren u. aus Lsg. in TeCl_4 krystallisiertes Te ergeben die gleiche Reaktionswärme, sind also unter sich identisch. Das amorphe Te ist, wie alle anderen amorphen Körper, im metastabilen Zustand. Damit, daß der Übergang des Te aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand als exothermer Vorgang erwiesen wird, verliert die Theorie von TAMMANN, daß bei bestimmtem Druck der krystallisierte Zustand bei niederer Temp. durch den amorphen

festen Zustand begrenzt werde, ihr einziges Argument. Durch Abschrecken fest gewordenen Te ist keine Mischung von amorphem u. kristallisiertem Te, wie bisher angenommen wurde. Die hieraus konstruierte Analogie mit S läßt sich nicht aufrecht erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1548—50. 12/6.* 1922.) BI.

T. A. Rickard, *Die Telluride. I.* Besprechung der Anwendung des Te und des V. von Telluriden in verschiedenen Mineralien. (Engin. Mining Journ.-Press. 114. 708. 21/10. 1922.) DITZ.

Douglas Norman Jackman und **Agnes Browne**, *Die 25°-Isothermen des Systems Magnesiumnitrat-Natriumnitrat-Wasser und Magnesiumsulfat-Magnesiumnitrat-Wasser.* Das quaternäre System Na-Mg-NO₃-SO₄-H₂O ist wegen seines V. in den Chilesalpeterablagerungen von Interesse. Die nachstehenden Dreiecksdiagramme für das System Mg(NO₃)₂-NaNO₃-H₂O (Fig. 1), für das System Mg(NO₃)₂-MgSO₄-H₂O (Fig. 2) gilt, enthalten die Versuchsergebnisse. In beiden Systemen

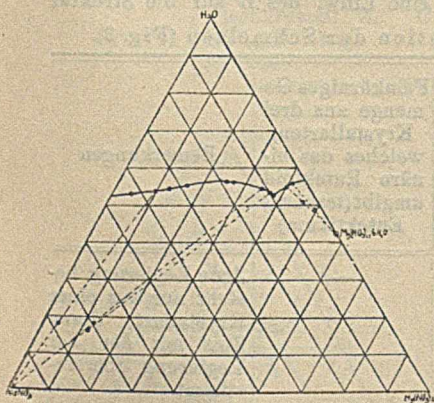


Fig. 1.

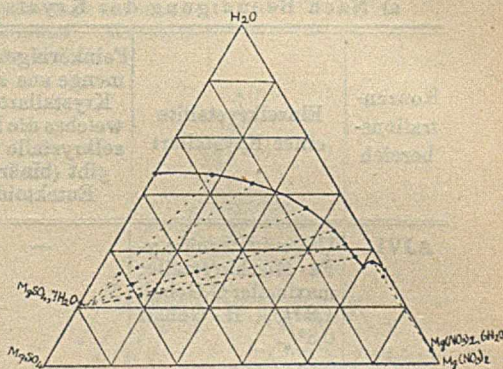


Fig. 2.

werden bei 25° weder Doppelsalze noch feste Lsgg. gebildet. (Journ. Chem. Soc. London 121. 694—97. April. [7/3.] 1922. London, Univ. Coll.) BÖTTGER.

B. S. Hopkins und **F. H. Driggs**, *Untersuchungen über die seltenen Erden. XII. Das Atomgewicht des Lanthans.* In Fortsetzung der Arbeiten über seltene Erden von HOPKINS und KREMERS (XI. Bur. Standards Sci. Papers 421. II. [1921]) wurden größere Mengen von Ceriterdenmaterial nach Entfernung des Cers in Form der Magnesiumdoppelnitrate fraktioniert. Die schwerst l. Fraktionen zeigten kein Absorptionsspektrum mehr, und die Unters. des Gitterbogenspektrums zwischen 5500 und 9000 Å. erwies die vollständige Reinheit dieser Anteile. Es wurde der Wert des Verhältnisses LaCl₃:3Ag bestimmt. Das wasserfreie Chlorid wurde durch Eindampfen im Luft- und HCl-Strom bei allmählich auf 325° gesteigerter Temp. hergestellt. Die Fällung mit Ag wurde mit allen von der Harvardschule vorgeschriebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. 10 Bestat. ergaben für La im Mittel das At.-Gew. 138,89 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel = 0,03. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von BAXTER, TANI und CHAPIN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1080; C. 1922. I. 247) erhaltenen 138,91 überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1927—29. Sept. [16/6.] Chem. News 125. 211—12. 13/10. 1922. Univ. of Illinois.) MEYER.

R. Vogel und **G. Tammann**, *Über das ternäre System Eisen-Bor-Kohlenstoff.* Die Versuchsergebnisse sprechen für das Vorhandensein einer Verb. Fe₂B mit 8,8% B entsprechend dem Resultat von TSCHISHEWSKY u. HERDT (Iron Age 1916. 396). Die anderen Unterschiede zwischen den Befunden dieser Autoren u. denen

von HANNESEN (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 89. 257; C. 1915. I. 512) im System Fe-B finden ihre Erklärung in dem Auftreten von Übersättigungszuständen bei HANNESEN. Vf. setzt die Theorie des Zustandsdiagramms des Dreistoffsystems Fe-B-C auseinander. — Als Ausgangsmaterial für die Unters. diente ein sehr reines Elektrolyteisen, eine Ferrobörlegierung mit 21,5% B und Kohle. Zur Herst. der Legierungen wurde Fe im elektr. Ofen in HALDENWANGER-Schmelzröhren unter einer H-Atmosphäre geschmolzen, in ihm Kohlestäbchen gel. u. zuletzt das Ferrobör zugesetzt. Die Resultate gehen aus den Figg. 3 und 4 und den zugehörigen Tabellen a und b hervor.

Die Trägheit in der Einstellung des Gleichgewichts bei den Fe-B-C-Legierungen macht sich allgemein bemerkbar. Dieser Umstand, der besonders bei schneller Abkühlung hervortritt, ist von wesentlicher Bedeutung für die Ausbildung der Struktur und die Härteeigenschaften der Legierungen mit sehr geringen Zusätzen von B. Die Grenze, von welcher ab eine Einw. des B auf die Struktur

a) Nach Beendigung der Krystallisation der Schmelzen (Fig. 3).

Konzentrationsbereich	Einzelkrystallite einer Krystallart	Feinkörniges Gemenge aus zwei Krystallarten, welches die Einzelkrystalle umgibt (binäres Eutektoid)	Feinkörniges Gemenge aus drei Krystallarten, welches das binäre Eutektoid umgibt (ternäres Eutektikum)	Bemerkungen
AJVL	Ungesätt. ternäre γ -Fe-Mischkrystalle; maximaler C-Gehalt 1,9%, B-Gehalt 0,3%.	—	—	Jede Legierung besteht nur aus einer Krystallart, deren Zus. mit der der Legierung übereinstimmt.
LVNC	1. An C gesätt. ternäre γ -Fe-Mischkrystalle LV. C 1,9%, B 0—3%. 2. Zementitmischkrystalle CN. C 6,6—5,3%, B 0 bis 1,7%.	Die Krystallarten LV und CN.	—	Jede Legierung besteht aus zwei Krystallarten, deren Zus. durch die Zus. der Legierung bestimmt ist.
JVB	1. An B gesätt. ternäre γ -Fe-Mischkrystalle JV. C 0 bis 1,9%, B 0,08 bis 0,3%. 2. Fe ₂ B. Fe 91,2%, B 8,8%.	Die Krystallarten JV + Fe ₂ B.	—	Jede Legierung besteht aus zwei Krystallarten, von denen Fe ₂ B von unveränderlicher Zus., die andere durch die Zus. der Legierung bestimmt ist.
VNB	1. Der an C u. B gesätt. Mischkrystall V. C 1,9%, B 0,3%. 2. Der an B gesätt. Zementitmischkrystall N. C 5,3%, B 1,7%. 3. Fe ₂ B (B).	Je zweier Krystallarten V + N N + B Fe ₂ B + V.	Die drei Krystallarten V + N + Fe ₂ B.	Jede Legierung besteht aus drei Krystallarten von unveränderlicher Zus.

b) Nach Beendigung der Umwandlungen im festen Zustand (Fig. 4).

Konzentrationsbereich	Gefügebestandteile	Effekt der Umwandlungen	Bemerkungen
AQZC	1. Binäre α -Fe-B-Mischkristalle AQ. B 0—0,08% 2. Zementitmischkristalle CZ. C 6,6 bis 5,5%, B 0—1,4%.	Entmischung der ternären γ -Fe-Mischkristalle unter B. eines binären Perlits, bestehend aus den Kristallarten AQ + CZ.	Jede Legierung besteht aus zwei Kristallarten, deren Zus. durch die der Legierung bestimmt ist.
QZB	1. Der gesätt. binäre α -Fe-B-Mischkristall Q. B 0,08% 2. Dergesätt. Zementitmischkristall Z. C 5,5%, B 1,4% 3. Fe ₂ B.	Perlit. Entmischung der ternären γ -Fe-Mischkristalle; es ist ein ternärer Perlit entstanden, dessen drei Bestandteile die nebenstehenden Kristallarten sind.	Jede Legierung besteht aus drei Kristallarten unveränderlicher Zus.

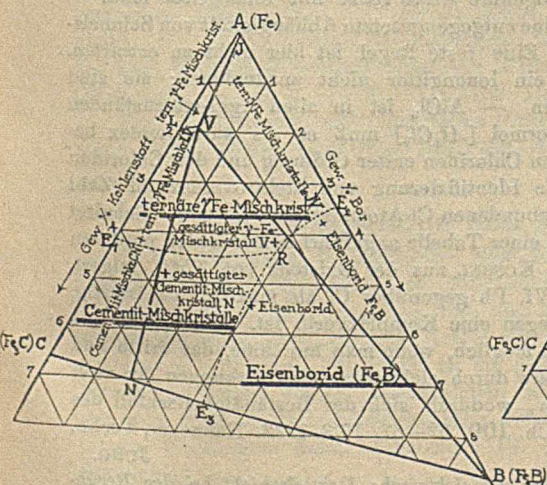


Fig. 3.

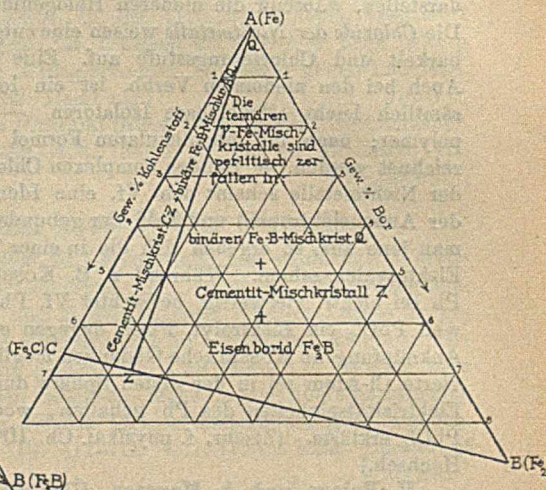


Fig. 4.

sichtbar wird, wurde zu 0,02% gefunden. Diesem Befunde entsprach die erhebliche Steigerung der Härte, welche bei dieser Grenze ihr Ende erreicht. Zur Best. der Härte wurde eine Korundlinie von 5,16 mm Durchmesser unter bekannter und unveränderlicher Belastung in die Schliffebene eingedrückt und der Durchmesser der entstandenen Eindruckskalotte gemessen. Der Druck in kg dividiert durch den Flächeninhalt der Kalottenbasis in qmm wurde als Härte in Abhängigkeit vom C-Gehalt in Kurvenbildern dargestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 225—75. 28/9. [15/6.] 1922. Göttingen, Univ.)

JUNG.

M. Amadori, *Die Verbindungen des Fluorids und des Chlorids mit dem Bleiphosphat.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. 768; C. 1913. I. 1092.) Die Unters. des in der früheren Mitteilung (l. c.) verwendeten Bleiphosphats ergab, daß es durch einen kleinen Überschuß von Bleioxyd und außerdem durch eine in äußerst geringer Menge vorhandene Substanz unbekannter Natur verunreinigt war. Beide beeinflussten die Analysenergebnisse des $Pb_3(PO_4)_2$, nicht, hatten aber merk-

lichen Einfluß auf den F. sowohl des Phosphats als der Doppelverb. PbF_2 , $3Pb_3(PO_4)_2$, so daß deren therm. Änderungen beim Erstarren der Abtrennung einer kleinen Menge eutekt. Mischung zuzuschreiben sind, nicht aber einer Umwandlung der Verb., wie dies irrthümlicherweise (l. c.) geschah. Reines $Pb_3(PO_4)_2$ hat den E. 1014° , wie er auch durch Zufügen der nötigen Menge P_2O_5 zum Präparat vom E. 1006° sich ergab. Die Doppelverb. von $PbCl_2$ und PbF_2 mit Bleiphosphat wurden in der Zus. $Pb_3(PO_4)_2, Pb(Cl, F)_2$ bestätigt u. entsprechen dem Pyromorphit. Chlorpyromorphit hat E. 1156° , Fluorpyromorphit E. 1098° , beide erleiden keinerlei Umwandlung beim Abkühlen. Mit den Komponenten sind sie nicht oder nur beschränkt mischbar. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 143—48. 17/2.* 1918. Padua, Univ.)

BEHRLE.

Wilhelm Biltz, *Zur Konstitution der Halogenide*. Die leichtere Zersetzlichkeit, der niederere F. der höheren *Halogenide* gegenüber den niederen und die Tatsache, daß die halogenreicheren Verb. Nichtleiter oder schlechte Leiter, die halogenärmeren gute Leiter sind, beweisen, daß die höheren Halogenide Komplexverb. erster Ordnung im Sinne WERNERS oder mit anderen Worten Verb. mit Molekülgitter (vgl. KOSSEL, Ztschr. f. physik. Ch. 1. 395; C. 1920. III. 902) darstellen, während die niederen Halogenide echte Salze mit Ionengitter sind. — Die *Chloride der Nichtmetalle* weisen eine entgegengesetzte Abhängigkeit von Schmelzbarkeit und Chlorierungsstufe auf. Eine feste Regel ist hier nicht zu erwarten. Auch bei den niedersten Verb. ist ein Ionengitter nicht anzunehmen; sie sind sämtlich leicht schmelzbare Isolatoren. — $AlCl_3$ ist in allen Aggregatzuständen polymer; nach der bimolekularen Formel $[Al_2Cl_6]$ muß es als autokomplex bezeichnet werden. — Bei den komplexen Chloriden erster Ordnung und den Chloriden der Nichtmetalle scheint dem Vf. eine Identifizierung von Elektrovalenzzahl (Zahl der Außenelektronen) und Zahl der gebundenen Cl-Atome nicht begründet. Schaltet man jene aus, so ergeben sich die in einer Tabelle angeführten maximalen positiven Elektrovalenzahlen. Während z. B. KOSSEL aus der Existenz von $PbCl_2$ folgert, Pb sei elektr. vierwertig, betrachtet Vf. Pb gegenüber Cl als maximal zweiwertig, weil $PbCl_2$ ein Elektrolyt, $PbCl_4$ dagegen eine Komplexverb. ist. Hier wäre eine Anknüpfung an KOSSELSche Gedanken möglich, wenn man annähme, das dritte und vierte Cl-Atom sei in der ersten Sphäre durch elektrostat. Restwirkungen der zwei Elektrizitätseinheiten des Pb gehalten, wodurch sich der Beständigkeitsabfall des $PbCl_4$ erklärte. (Ztschr. f. physikal. Ch. 100. 52—67. 17/3. 1922. Hannover, Techn. Hochsch.)

JUNG.

V. Polara und A. Maresca, *Über die elektrische Doppelschicht bei der Berührung des Quecksilbers mit durch Röntgenstrahlen ionisierter Luft*. (Vgl. POLARA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 324; C. 1919. III. 152.) Mittels eines schon früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. II. 92; C. 1918. I. 815) benutzten App. zeigen Vff., daß die elektr. Doppelschicht, die sich an der Berührungsfäche Hg (+) und ionisierter Luft (—) ausbildet, bei der Vergrößerung der Oberfläche des Hg ihre D. und dementsprechend ihr Potential ändert, was am Aufzucken des Meniscus des Capillarelektrometers sichtbar gemacht wird. Merkwürdigerweise ist die hierbei erhaltene Potentialdifferenz zwischen einer gleichgroß bleibenden und einer sich vergrößernden Hg-Elektrode kleiner als die bei den Verss. mit Elektrolyten erhaltene. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 243—47. 7/4.* 1918. Catania, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEHRLE.

M. Amadori, *Untersuchungen über die Gruppe der Wismuttelluride*. II. (I. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 200; C. 1916. I. 1053.) (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 131—34. 3/2.* 1918. — C. 1919. I. 702.)

BEHRLE.

Walter Ostermann, *Über kolloides Vanadinpentoxyd*. Das kolloide V_2O_5 , BILTzsche (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1904. 1; C. 1904. I. 1039) Hydrosol (B)

läßt sich frei von Cl darstellen, enthält aber NH_3 . Aus dem Verhältnis $V_2O_5 : NH_3 = 1,45$ könnte auf ein komplexes Ammoniumvanadat geschlossen werden. Bei der Ultrafiltration gelangt aber ein großer Teil des NH_3 in das Filtrat, und man kann den größten Teil herauswaschen. Der auf dem Ultrafilter zurückbleibende Anteil konnte durch Waschen mit W . leicht gel. werden. Das von FREUNDLICH (Ztschr. f. Elektrochem. 22. 27; C. 1916. I. 734) beobachtete Heranwachsen der Submikronen zu Stäbchen konnte auch durch Altern bewirkt werden. Über die Einw. von Elektrolytzusatz gibt eine Tabelle im Original Aufschluß. Durch Kochen von roter Pervanadinsäure stellte Vf. ein NH_3 -freies Hydrosol von V_2O_5 dar (A). Die Löslichkeit des V_2O_5 für A liegt annähernd bei 1 : 130000 W ., für B 1 : 500000 W . Die Überführungsverss. zeigen, daß die Teilchen von A und B negativ geladen sind. Bei B wandert ein Teil des NH_3 zur Anode, was dadurch erklärt werden könnte, daß die Ultramikronen NH_3 einschließen oder daß der kristalloid gel. Anteil NH_3 als Komplexion gebunden enthält. Der Vergleich der Leitfähigkeit des Hydrosols A mit der seines Ultrafiltrats zeigt, daß der kolloid gel. Teil erheblich am Elektrizitätstransport beteiligt ist. Die Ladung der V_2O_5 -Teilchen beruht auf Dissoziation einer an der Oberfläche der Teilchen befindlichen, vielleicht komplexen Vanadinsäure, wobei das Anion an der Teilchenoberfläche absorbiert bleibt. Bei A konnte kein Heranwachsen der Teilchen zu Stäbchen beim Altern der Lsg. beobachtet werden. Hydrosol A reagiert sauer, B neutral gegen Lackmus. (Wissensch. u. Ind. I. 17—19. 15/8. 1922. Hamburg.) JUNG.

Engen Suschnig, *Über Rubidium (Cäsium)-Silber-Gold-Bromid.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II b. 130. 399—404. [24/11.* 1921.] — C. 1922. III. 1079.) PFLÜCKE.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. W. Coblentz, *Beobachtungen über die Umwandlung von strahlender Wärmeenergie in elektrische Energie in Molybdänlanz.* Vf. findet an Molybdänlanzstücken, daß durch Bestrahlung mit dem Spektrum einer NERNST-Lampe an gewissen Stellen elektromotorische Kräfte auftreten, die in Größe und Richtung verschieden sein können. Der Effekt ist am größten für $\lambda = 0,6 \div 0,8 \mu$. Wellen über 1μ geben keinen Effekt. Diese Stellen scheinen nicht immer übereinzustimmen mit den Stellen, die photoelektrische Effekte (Widerstandsänderungen) ergeben. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 411—12. 4/11. [16/9.] 1922. Bureau of Standards.) KNOOPS.

Raymond B. Ladoo, *Vorkommen, Gewinnung und Anwendung des Bauxits.* Nach einleitenden Bemerkungen über die Zus. und die physikal. Eigenschaften des Bauxits wird darauf hingewiesen, daß während der letzten Jahre die größten Mengen des Minerals in den Vereinigten Staaten gewonnen wurden. Das bedeutendste V. ist in Arkansas, doch finden sich auch Lager in Georgia, Alabama und anderen Staaten. Über die Art der Gewinnung u. seine hauptsächliche Verwendung werden nähere Angaben gemacht. (Engin. Mining Journ.-Press 114. 805—9. 4/11. 1922.) DI.

Salvatore di Franco, *Über die Quarzkrystalle des Monte Calanna (Ätna).* Vf. macht Angaben über das V. und die kristallographischen Eigenschaften der Quarzkrystalle in Laven des Ätna. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 203—8. 17/3.* 1918. Catania, Inst. f. Mineralogie u. Vulkanologie.) BEHRLE.

Graevell, *Die neue Geschwindigkeitsformel.* Kritik einer von F. EISNER (Die Wasserkraft 1922. 207) aufgestellten Geschwindigkeitsformel $v = \lambda \cdot R^{0,7} \cdot J^{0,5}$, worin R den Profilradius, J das relative Gefälle und λ einen nach dem Material, also der Rauigkeit des Wasserbettes wechselnden Beiwert (für Beton z. B. = 60) bedeutet. Vf. hält auf Grund eigener Studien (Wasser 18. 52; C. 1922. III. 485) unter Anführung von Beispielen die Formeln für nicht ganz einwandfrei, ins-

besondere die Exponenten für zu niedrig. (Wasser 18. 82—85. 1/10. 91—93. 1/12. 1922.) SPLITTGERBER.

P. Loisel, *Über die Radioaktivität der Quellen des Gebietes von Bagnoles-de-l'Orne und ihre Beziehung zur geologischen Struktur*. Die Radioaktivität der Quellen dieses 100 qkm großen Gebietes beträgt pro Liter 0,30—1,833 Millimicrocurie. Die größte Quelle ging innerhalb eines Jahres von 0,980 auf 0,755 zurück. Eine Tabelle zeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der Radioaktivität und der geologischen Struktur der Gegend besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 890—92. 13/12.* 1922.) BECKER.

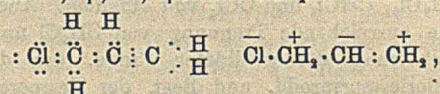
D. Organische Chemie.

Arthur Lapworth, *Eine theoretische Ableitung des Prinzips der induzierten abwechselnden Polaritäten* (vgl. nachst. Ref.). Vf. sucht sein früher (Mem. Manchester Phil. Soc. 64. II. 1 [1920]) aus den Rkk. der Kohlenstoffverb. abgeleitetes „Prinzip der induzierten abwechselnden Polaritäten“ in Beziehung zu bringen zu den neueren Elektronentheorien von LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535), LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 868; C. 1919. III. 745) und THOMSON (Philos. Magazine 41. 510; C. 1921. III. 686), ohne aber die ältere Ansicht, daß Bindungen und Valenzen etwas mit Kraftfeldern zu tun hätten, ganz zu verwerfen. Er nimmt eine Bindung an als zerspalten in 2 Partialvalenzen, deren jede durch ein Elektron dargestellt wird, und unterscheidet „virtuelle“ und „reelle“ Valenzen. Virtuelle sind fehlende Partialvalenzen und dürfen nicht mit Rest- oder latenter Valenz verwechselt werden: eine virtuelle Valenz kann definiert werden durch die Angabe, daß die Summe der realen und virtuellen Bindungen und Valenzen, die an jedem Atom bei dessen organ. Kombinationen haften, gleich der gewöhnlichen Maximalvalenz des Atoms ist. Im Rahmen der modernen Elektronentheorie ist dann eine virtuelle Partialvalenz eine solche, der ein Elektron entzogen ist, während ein Atom, das in der „aktivierten“ Form des Moleküls eine neue „reelle“ freie Partialvalenz hat, ein unverteiltetes Elektron mehr aufweist als im Ruhezustand des Moleküls, also hat ein C-Atom mit einer „virtuellen“ Partialvalenz in den aktivierten Formen des organ. Moleküls nur 7 Elektronen in der Außenschale, mit einer „reellen“ Partialvalenz dagegen 8, von denen aber eines nicht verteilt ist. — Vf. macht Angaben über Natur und Eigenschaften von „negativen Schlüsselatomen“ wie O, N, C und „positiven Schlüsselatomen“ wie H und gibt Schemata über den in organ. Molekülen angenommenen „Zug“ (constraint), dessen Wrkg. auf die Stärke der Bindungen und den Verlauf der Rkk. und gibt die möglichen Gründe für diesen Zug an, wie z. B. Absorption von therm. und strahlender Energie usw. (Journ. Chem. Soc. London 121. 416—27. März [11/1.] 1922. Manchester, Univ.) BEHRLE.

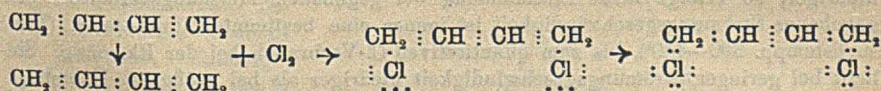
William Ogilvie Kermack und Robert Robinson, *Eine Erklärung der Eigenschaft der induzierten Polarität von Atomen und eine Interpretation der Partialvalenzentheorie auf elektronentheoretischer Basis*. Vff. wollen die Valenztheorien von THIELE, FLÜRSCHHEIM, MICHAEL, LAPWORTH (vorst. Ref.), WERNER u. ABEGG auf die allgemeine physikal. Basis der Atomtheorien von THOMSON u. LEWIS-LANGMUIR (vgl. vorst. Ref.) stellen. Von wesentlicher Bedeutung ist ihnen die Zahl der das Atom umgebenden Elektronen (Oktet), nicht präzise Angaben über deren Anordnung im Raum. Ihre Ansicht, daß Kovalenz u. Elektrovalenz nicht scharf unterscheidbar sind, deckt sich mit der von BRIGGS (Journ. Chem. Soc. London 119. 1879; C. 1922. I. 1350). — Als negativ wird ein Atom bezeichnet, das von einem stabilen Oktet umgeben ist, bzw. Elektronen zu dessen B. heranzuziehen sucht. Ein Oktet ist um so stabiler, je weniger Elektronen durch Verteilung mit anderen Atomen eingezwängt sind und je kleiner das At.-Gew. des Elements ist. C-Atome in gesätt.

Verbb. sind nahezu neutral, in doppelter Bindung je nachdem positiv oder negativ, da bei letzteren die Zahl der 2 C-Atomen gemeinsamen Elektronen 3 u. 4 ist, was auch die vermehrte Beweglichkeit der Elektronen u. die zugehörige selektive Lichtabsorption nach sich zieht. Bei äußeren Einflüssen scheint ein ungesätt. System, insbesondere der Benzolring, als Resonator zu fungieren, d. h. daß eine Gruppe X ihre Reaktivität lediglich durch die Tatsache erhöht, daß sie eine bestimmte Stellung in bezug auf ein ungesätt. System einnimmt.

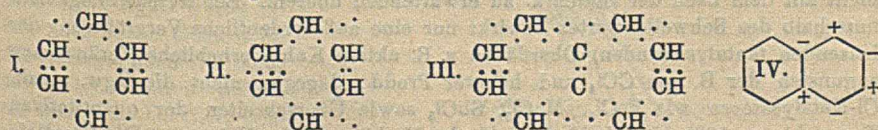
Induzierte Polarität in einer Atomkette. Wird im System $\ddot{A}:\ddot{B}:\ddot{C}:\ddot{D}$: aus irgend einem Grund das Oktet um A stabil, so werden automat. die mit B gemeinsamen Elektronen mehr herangezogen, wodurch dessen Oktet instabil wird u. für C keine Schwierigkeit bietet, die mit ihm gemeinsamen 2 Elektronen näher zu sich zu ziehen unter B. eines zweiten stabilen Oktets um C. Letzteres stört dann wieder die Stabilität des Oktets um D, was anders ausgedrückt heißt: Die Atome A, B, C, D sind bzw. $-$, $+$, $-$, $+$. Als Beispiel diene Allylchlorid:



u. es ist also ganz natürlich, daß die Addition von HBr Trimethylenchlorbromid, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, liefert. — Als primäre Konjugation ist ein Prozeß definiert, der im Verlaufe einer Rk. auftritt, die mit Addition an die Endglieder eines ungesätt. Systems von mehr als 2 Atomen endet. Als Beispiel für Konjugation von Äthylenbindungen vollzieht sich die Rk. von Chlor mit α,γ -Butadien folgendermaßen:



Ebenso werden Beispiele für das Äthylen-Stickstoff konjugierte System gegeben, wie auch für sekundäre Konjugation, d. h. für einen Prozeß analog der primären, der aber nicht mit der B. eines Prod. endet, das durch Addition an die Enden entsteht. — Von aromat. Kernen stellt sich *Benzol* nach I. dar, welches Schema, wenn das Molekül in dynam. Verfassung angenommen wird, leicht in die Formel von KEKULÉ (II.) übergehen kann. Dies erklärt die Nichtexistenz von *Pentamethin* (vgl. ARMIT und ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 121. 827; C. 1923. I. 444), da diese Verb. kaum den Übergang aus einer I. entsprechenden Form in eine nach II. gestaltete überleben würde, ohne sich zu polymerisieren. Bei



Naphthalin (III.), wie auch entsprechend in *Anthracen* ist bemerkenswert, daß — welche Anordnung auch gewählt werden mag — niemals beide zentralen quaternären C-Atome von stabilen Elektronensystemen umgeben sein können. Eines muß daher positiv werden, was Anordnung IV. ergibt, und Addition erfolgt in den 1,4-Stellungen als den nächsten am Ursprung der Störung. An heterocycl. Typen werden Formeln für *Pyridin* und *Pyrrrol* gegeben. — Zur Erklärung des Mechanismus von Rkk. auf der Elektronenbasis wird am Beispiel der Rk. von Nitromethan mit Kotarnin dargestellt, wie die Umordnungen der Elektronen sich nur im Oktet vollziehen und in keinem Falle ein Elektron das Oktet verläßt, dem es an-

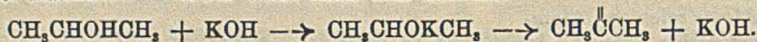
gehört. (Journ. Chem. Soc. London 121. 427—40. März [11/1.] 1922. Univ. of St. Andrews, Edinburgh, Royal Coll. of Physicians.)

BEHRLE.

Arthur Schleede und Curt Luckow, Über die Chlorierung des Methans. (Vgl. PFEIFER, MAUTHNER und REITLINGER, Journ. f. prakt. Ch. 99. 239; C. 1920. I. 68.) Zwecks Trennung und Erkennung der Prodd. der Rk. im resultierenden Gasgemisch, das Chlormethane, HCl, überschüssiges CH_4 bezw. Cl enthält, diente w. konz. KOH als Absorptionsmittel, da wegen der Löslichkeit von CH_2Cl in W. dieses ungeeignet ist. Bei Zimmertemp. lösen 1 Vol. W. 2,2 Vol. CH_2Cl (Gas), 1 Vol. NaOH (15%) 0,36 Vol., 1 Vol. KOH (33%) 0,24 Vol. Aus der Best. der Dampfdrucke (vgl. die Kurve im Original) von CH_2Cl unter -30° , CH_2Cl_2 und CHCl_3 unter 0° und CCl_4 unter -20° ergibt sich, daß zwecks Kondensation aller Chlormethane aus dem Gasstrom die Temp. auf mindestens -110° erniedrigt werden muß. Abtrennung von CH_2Cl gelingt gut durch fraktionierte Dest. im Hochvakuum (STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 751; C. 1920. IV. 157), weniger gut die Trennung von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 von einander. Auch bei gewöhnlichem Druck läßt sich eine ausreichende Trennung von CH_2Cl und CH_2Cl_2 erreichen. Eine annähernde Schätzung der gebildeten Prodd. war durch Vergleich mit Mischungen aller Chlorierungsprodd. und Best. der Temperaturgrenzen bei verschiedener Zus. möglich. Abbildung der App. bei den Verss. vgl. Original. Nachprüfung der Chlorierungsverf. ergab, daß bei Aktivierung durch dunkle elektr. Entladung und durch Licht keine bevorzugte B. bestimmter Chlorierungsprodd. eintritt, im ersten Falle erfolgt reichliche B. von Hexachloräthan. Mit Bezug auf das Gasmischungsverhältnis ergab sich fast stets Entflammung beim Verhältnis $\text{CH}_4 : \text{Cl} = 1 : 1$, die bei geringem Cl-Überschuß bestehen bleibt. Ist die Cl-Menge niedriger, so erfolgt keine Entflammung bei gegebenem Mischungsverhältnis und gegebener Strömungsgeschwindigkeit ist immer eine bestimmte Mindesttemp. (Versuchstemp. $390-440^\circ$), bis zum quantitativen Cl-Verbrauch bei der Rk. nötig. Sie liegt bei geringer Strömungsgeschwindigkeit niedriger als bei größerer. Übersteigt die Strömungsgeschwindigkeit einen gewissen Schwellenwert (bei 1 Vol. CH_4 und 0,8 Vol. Cl im leeren Rohr ca. 30 Minuten bei $11/\text{qcm}$ CH_4) ohne gleichzeitige Vornahme einer starken Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche, so geht die Rk. mehr und mehr in eine stehende Entflammung über, dabei erfolgt vermehrte B. höherer Prodd. besonders auf Kosten von CHCl_3 . Je größer die Strömungsgeschwindigkeit, um so größer muß die heizende (katalysierende) Oberfläche sein. Ist letztere hinreichend groß oder bleibt man mit der Strömungsgeschwindigkeit unterhalb des Schwellenwertes, so findet keine nennenswerte B. höherer Prodd. statt, doch stimmt das Mengenverhältnis der einzelnen Chlormethane nicht mit dem nach der Stufenrk. zu erwartenden überein. Bei Geschwindigkeiten unterhalb des Schwellenwertes bewirkt nur eine außerordentliche Vergrößerung der heizenden (katalysierenden) Oberfläche z. B. aktive Kohle erhebliche Veränderung zugunsten der B. von CCl_4 und höherer Prodd., dagegen nicht die Ggw. spezif. Cl-Katalysatoren wie FeCl_3 , MoCl_5 , SbCl_5 sowie Überschreiten der quantitativen Temp. bis zu 100° oder Verlängerung oder Verkürzung der Heizzone. Die Resultate entsprechen nicht den von MARTIN und FUCHS (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 150; C. 1921. III. 717) berechneten Werten. Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit erheblich unter den Schwellenwert veranlaßt vermehrte B. von CHCl_3 und CCl_4 oder Prodd. mit ähnlichem Kp. auf Kosten von CH_2Cl und CH_2Cl_2 . Bei erheblich niedrigeren Temp. wie 300° findet in Ggw. von SbCl_5 kein quantitativer Verbrauch an Cl und ganz geringe B. eines Kondensationsprod., durchaus nicht vorzugsweise CH_2Cl , statt. Verss. nach dem Verf. von NEUMANN (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 613; C. 1922. I. 1001) in Ggw. h. wss. Legg. von AlCl_3 , ZnCl_2 und MgCl_2 bei Temp. von 130° ergaben keine Einw. von Cl auf CH_4 . Die Abweichung von

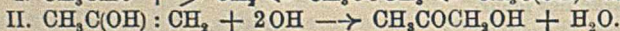
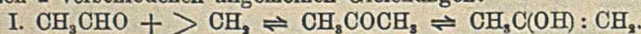
DD. und Brechungsindices angegeben. Die Ergebnisse der Arbeit sind aus den Diagrammen (Fig. 5 und Fig. 6) ersichtlich. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 31. 546—51. 10/4. 1922. [20/1. 1917.] Saint-Médard, Pulverfabrik.] SIELISCH.

William Lloyd Evans und Lily Bell Sefton, *Die Oxydation von Isopropylalkohol mit Kaliumpermanganat*. (Vgl. EVANS und HOOVER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1730; C. 1923. I. 35.) Vff. legen in einer Tabelle die Versuchsergebnisse über die Oxydation von *Isopropylalkohol* mit KMnO_4 in Ggw. wechselnder Mengen KOH (0—85,12 g pro l) nieder. Bei 25, 50 und 75° wird *Isopropylalkohol* zu CO_2 , *Oxal-* und *Essigsäure* oxydiert. Bei niederer Alkalinität ($< 2,12$ g KOH pro l) entsteht bei 25° daneben noch *Aceton*, bei 50° ist letzteres nur noch in Spuren vorhanden und allgemein nimmt auch dessen B. mit zunehmender Alkalikonz. ab. Beim Anwachsen des KOH -Gehaltes von 0 zu 0,1—0,2-n. nimmt der Betrag an *Essigsäure* zu, der an *Oxalsäure* ab. Erhöhung der Temp. vermehrt die Ausbeute an CO_2 bis über das Äquivalent für 1 C-Atom hinaus. — In neutralen Lsgg. wird *Oxalsäure* in größerer Menge aus *Isopropylalkohol* als aus *Aceton* (vgl. nachst. Ref.) erhalten auf Grund der Tatsache, daß in der ersten Phase der Rk. (B. von *Aceton*) keine Säuren sich bilden, die das aus KMnO_4 entstehende KOH neutralisieren würden. Dann ergibt der Oxydationsverlauf von *Isopropylalkohol* eine größere Endkonz. an Alkali als der von *Aceton* allein, weshalb leichter B. von *Vinylalkohol* stattfindet. — KOH wirkt nach dem Schema:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2271—76. Oktober. [6/5.] 1922. Columbus [Ohio], Univ.) BEHRLE.

William Lloyd Evans und Lily Bell Sefton, *Die Oxydation von Aceton mit Kaliumpermanganat*. (Vgl. vorst. Ref.) In neutraler Lsg. wird *Aceton* mit KMnO_4 oxydiert nach 2 verschiedenen allgemeinen Gleichungen:



In wss. Lsg. ist es im Gleichgewicht mit *Isoaceton*, dessen Konz. durch Alkali vergrößert wird. Aus der Oxydation von *Acetaldehyd* und *Methylen* (vgl. I.) entstehen *Essigsäure* u. CO_2 , während B. von *Oxalsäure* von der langsamen Oxydation der *Essigsäure* bezw. des *Vinylalkohols* herrührt. *Acetol* (vgl. II.) ist — übereinstimmend mit den Ergebnissen früherer Forscher — als Zwischenprod. der *Acetonoxydation* anzusehen; der bei ihm beobachtete (EVANS u. HOOVER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1730; C. 1923. I. 35) Maximum- u. Minimizeffekt bei der B. von *Essig-* und *Oxalsäure* in mehr oder weniger alkal. KMnO_4 -Lsg. fehlt aber beim *Aceton*. — In einer Tabelle sind die Ergebnisse der Oxydation des *Acetons* mit neutraler und alkal. KMnO_4 -Lsg. bei 25, 50 und 75° niedergelegt. Es entstehen hierbei CO_2 , *Essig-* und *Oxalsäure*. Die Ausbeute an *Oxalsäure* steigt mit der Temp. und mit der Konz. an KOH , die an *Essigsäure* vermindert sich bei Abnahme der Temp. und steigender Alkalikonz., die an CO_2 nimmt mit der Temp. zu und in neutraler KMnO_4 -Lsg. sollte *Aceton* bei ca. 164° vollständig zu CO_2 oxydiert sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2276—83. Okt. [6/5.] 1922. Columbus [Ohio], Univ.) BEHRLE.

René Dubrisay, *Einwirkung von Borsäure auf Mannit in alkalischer Lösung*. Im Anschluß an frühere Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1658; C. 1922. I. 1226) verfolgt Vf. weiter die Einw. von NaOH auf *Borsäure* bei Ggw. wechselnder Beträge von *Mannit*. Es werden drei verschiedene Methoden angewandt: 1. Es wird die Mischungstemp. (Temp. der Mischbarkeit) beim Zusatz von *Phenol* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 167. 1036; C. 1919. I. 722) gemessen, 2. das Drehungsvermögen, 3. die Oberflächenspannung gegen eine Lsg. von *Ölsäure* in *Bzn*. Das letztgenannte

Verf., das sich auf die Best. des Tropfengewichts gründet, gestattet mit großer Genauigkeit das in der Lsg. befindliche freie Alkali zu ermitteln. Da nämlich stets ein konstantes Verhältnis von Borsäure und NaOH (äquivalente Mengen) zur Anwendung kam, so bildet der Betrag an freier Soda und dementsprechend die Tropfenzahl ein Maß für die nicht an Mannit gebundene Borsäure. Die Ergebnisse werden tabellar. und graph. wiedergegeben. Die drei Kurven, die den drei verschiedenen Methoden entsprechen, wenn auf der Abszisse die Molekularverhältnisse $H_3BO_3 : NaOH$, auf der Ordinate 1. die Mischbarkeitstemp., 2. die Drehungen, 3. die Tropfenzahlen abgetragen werden, zeigen keine Knickpunkte; es handelt sich also um unvollständig verlaufende Rkk., doch läßt sich aus dem Verlauf auf die Existenz von wenigstens zwei bestimmten Verb. zwischen Mannit, Borsäure und NaOH schließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 762—64. 30/10. [23/10.*] 1922)

MEYER.

Octave Bally, Über die Einwirkung von Epichlorhydrin auf tertiäres Natriumphosphat in wässriger Lösung und über die Stabilität eines Diglyceromonophosphorsäurediesters. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 274; C. 1921. III. 521.) Eine wss. Lsg. von Na_3PO_4 wurde mit Epichlorhydrin (äquimolekulare Menge) geschüttelt, und durch analytische Kontrolle des Gehalts an Cl, Alkali und H_2PO_4 folgendes ermittelt: Als Hauptprod. entsteht Natriummonoglycidphosphat, $O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(ONa)_2$, das durch Hydratation leicht in α -Glycerophosphat übergeht.

Daneben bildet sich in geringer Menge Natriumdiglycidphosphat, $(O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot ONa$, das durch Hydrolyse leicht α, α -Diglyceromonophosphat liefert. Ferner entsteht das Na-Salz eines der Monoglyceromonophosphorsäurediester, wahrscheinlich die α, γ -Verb., $(O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O) \cdot PO \cdot ONa$, sowie Natriummonoglycidphosphat, wahrscheinlich ebenfalls α, γ . Besonders bemerkenswert ist die Beständigkeit des Diglyceromonophosphats, $(HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot ONa$, gegen Kochen mit W. Das K-Salz der Diglyceromonophosphorsäure wurde ferner aus Kaliumdiallylphosphat, $(CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O)_2 \cdot PO \cdot OK$, durch Einw. von $KMnO_4$ erhalten; es bildet einen dicken Sirup, der sich nicht zur Krystallisation bringen ließ. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 848—62. Sept. [8/7.] 1922.)

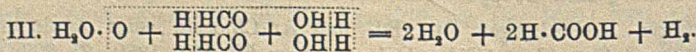
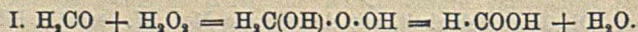
RICHTER.

Frederick George Mann und William Jackson Pope, Die β -Chlorvinylarsine. Durch sorgfältiges Fraktionieren werden rein dargestellt die von GREEN und PRICE (Journ. Chem. Soc. London 119. 448; C. 1921. III. 292) beschriebenen Arsine, β -Chlorvinyl-dichlorarsin, $Kp_{12.5} 76-77^\circ$, $Kp_{16.5} 82^\circ$, β, β' -Dichlordivinylchlorarsin, $Kp_{10.5} 108-109^\circ$, $Kp_{15} 116-117^\circ$, $Kp_{17} 120-121^\circ$ u. β, β', β'' -Trichlortrivinylarsin, $Kp_{13} 139-140^\circ$, $Kp_{16} 144^\circ$, lange weiße Nadeln, F. 23° , und diese zu entsprechenden As(5)-Derivv. oxydiert. Das tertiäre Arsin kondensiert sich mit Chloramin T zu einer Verb. $(CHCl = CH)_2As : N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot H_2O$, welche infolge Anwesenheit der Gruppe $\geq As : N$ — als ein Arsyimin bezeichnet werden kann. Die Hartnäckigkeit, mit der sie ein Mol. W. festhält, läßt auch die Annahme der gesätt. Gruppe $\geq As(OH) \cdot NH$ — gerechtfertigt erscheinen. Das Verh. des tertiären Arsins gegen Pt-, Pd- und Au-Chloride zeigt Analogie mit von CAHOUS und GAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 70. 897. 1380. 71. 208) erhaltenen Verb.

Versuche. β -Chlorvinylarsinsäure, $CHCl : CH \cdot AsO(OH)_2$. Aus β -Chlorvinyl-dichlorarsin mit w. konz. HNO_3 . Aus Aceton und CCl_4 Nadeln, F. 130° . Monoammoniumsalz, $C_2H_7O_2NClAs$, sechseckige Platten oder Nadeln, F. 163° (Zers.). — β -Chlorvinylarsenocyd, $CHCl : CHAsO_2$, aus der Säure im Vakuum bei $110-115^\circ$, feines hygroskop. Pulver, heftige Zers. bei 242° . Bildet in Lösungsm. die Säure zurück. Verss. zur Darst. von $CHCl : CH \cdot AsO$ aus β -Chlorvinyl-dichlorarsin mit

Alkali blieben ergebnislos, bei Einw. von H_2S in CS_2 entstand unreines β -Chlorvinylarsensulfid, $CHCl : CH \cdot AsS$. — β, β' -Dichlordivinylarsinsäure, $(CHCl : CH)_2AsO \cdot OH$. Aus dem Nitrat (F. 99°). Farblose Nadeln aus $CCl_4 +$ etwas Bzl., F. 120°. *K-Salz*, $(CHCl : CH)_2AsO \cdot OK, 4H_2O$, Platten, F. 49°, Anhydrid, F. 158° (Zers.) Das *Na-Salz*, ebenfalls mit 4 Mol. W., F. 70°, hat keine Wrkg. auf Infektion mit Trypanosoma equiperdum. — β, β', β'' -Trichlortrivinyloxyarsoniumnitrat $(CHCl : CH)_2As(OH) \cdot NO_3$. Aus β, β', β'' -Trichlortrivinylarsin mit w. konz. HNO_3 . Nadeln aus Chlf. F. 103°. Gibt mit $NaOH$ β, β', β'' -Trichlortrivinylarsenoxyd, $C_6H_5OCl_2As$, Nadeln oder Platten aus Bzl. + CCl_4 , F. 154° (Zers.). — β, β', β'' -Trichlortrivinylarsindibromid, $(CHCl : CH)_2AsBr_2$. Durch Bromieren des tertiären Arsins mit 1 Mol. Br in k. Lg. Nadeln, F. 107°. Gibt mit $NaOH$ das obige Arsenoxyd, F. 154°, bildet mit H_2S das tertiäre Arsin zurück. Letzteres gibt mit 3 Mol. Br roten Nd. — β, β', β'' -Trichlortrivinylmethylarsoniumjodid, $(CHCl : CH)_2As(CH_3)J$. Aus den Komponenten bei 100° (27 Stdn.). Aus A. Nadeln, F. 209°. — β, β', β'' -Trichlortrivinylarsin-*p*-toluolsulfonylimin, $C_{13}H_{15}O_2NCl_2SAs$. Aus β, β', β'' -Trichlortrivinylarsin und Chloramin *T* in sd. Aceton (20 Min.). Aus Bzl. Platten, F. 124°. Spaltet durch CaC_2 in h. Bzl. das Mol. W. nicht ab. — Platinbis- β -chlorvinylbis- β, β', β'' -trichlortrivinylarsin, $C_{18}H_{16}Cl_8As_2Pt = [(CHCl : CH)_2As]_2Pt(CH : CHCl)_2$. Entsteht neben der folgenden Verb. bei der Einw. von wss.-alkoh. H_2PtCl_4 auf das tertiäre Arsin. Aus A. schwachgelbe Nadeln, aus Bzl. Platten, F. 198° (Zers.). — Bis- β, β' -dichlordivinylchlorarsinbis- β, β' -dichlordivinylxyarsinplatinichlorid, $[(CHCl : CH)_2AsCl]_2[(CHCl : CH)_2Al \cdot OH]_2PtCl_2$. Citronengelbe Platten, aus A. F. 196° (Zers.). — Bis- β, β', β'' -trichlortrivinylarsinpalladichlorid, $[(CHCl : CH)_2As]_2PdCl_2$. Aus den Komponenten in k. A., F. 196° (Zers.), l. in Ä. + Aceton, kann zur Erkennung der Ggw. des tertiären Arsins dienen. — β, β', β'' -Trichlortrivinylarsinaurichlorid, $(CHCl : CH)_2AsAuCl$. Weiße Krystalle, die am Licht purpurgrau werden, F. 123° (Zers.) (Journ. Chem. Soc. London 121. 1754–59. Sept. [5/8.] 1922. Cambridge, BEHLE.

A. Bach und A. Generosow, *Einwirkung von Hydroperoxyd auf Formaldehyd. Zur Theorie der Oxydationsvorgänge*. Während in alkal. Lsg. Formaldehyd und Hydroperoxyd glatt nach der Gleichung (II.) reagieren, kommt in Abwesenheit von Alkali, bei Anwendung von reinem CH_2O (aus Trioxymethylen) und reinem H_2O_2 (MERCK) die Rk., die desto schneller verläuft, je höher die Konz. der Komponenten und die Reaktionstemp. sind, vor dem völligen Verbrauch der Komponenten zum Stillstand. Wahrscheinlich wirkt die entstandene Ameisensäure auf die Rk. hemmend ein. Wird H_2O_2 im Überschuß angewandt, so bildet sich mehr Ameisensäure, als dem entwickelten H_2 entspricht. Daraus ergibt sich, daß bei überschüssigem H_2O_2 die Rk. teils nach Gleichung (I.), teils nach Gleichung (II.) verläuft (vgl. BLANK, FINKENBEINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2979; C. 99. I. 153).



Der entweichende H_2 kann nur dem an der Rk. beteiligten W. entstammen. Im Sinne der TRAUBESCHEN Theorie der Wasserspaltung läßt sich die Rk. zwischen CH_2O und H_2O_2 durch Gleichung (III.) ausdrücken. Das Formaldehydmolekül als solches ist nicht imstande, sich auf Kosten des W. zu Ameisensäure unter Entbindung von H_2 zu oxydieren. Dagegen wird es dazu befähigt, wenn ihm eines seiner H-Atome durch irgendein Oxydationsmittel entzogen wird. Für das Ausbleiben der Red. der H_2O_2 durch den freiwerdenden H_2 ist anscheinend die Tat-

sache maßgebend, daß CH_2O und H_2O_2 sich zu einem Komplex vereinigen, in welchem der akt. O gegen den Angriff des freiwerdenden H_2 geschützt ist. — Durch die WIELANDsche Dehydrierungstheorie (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2353; C. 1922. I. 172) läßt sich nach Meinung der Vf. die Rk. zwischen CH_2O u. H_2O_2 nicht erklären. — Indem WIELAND seine Dehydrierungstheorie auf das Gebiet der biolog. Oxydationsvorgänge überträgt, gelangt er zu Ansichten, welche ebenfalls mit der Erfahrung unvereinbar sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3560—66. 11/11. [29/9.] 1922. Moskau, KARPOWSches Chem. Inst. d. Obersten Volkswirtschaftsrates.)

BUSCH.

E. Wertheim, *Laboratoriumsdarstellung des Acetaldehyds*. In Verbesserung des Verf. von ADAMS und WILLIAMS (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2420; C. 1922. III. 907) hat Vf. einen App. zusammengestellt, bei dem das Rühren durch einen CO_2 -Strom geschieht. 25 g A. in einem 2 l Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen werden mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt, dann wird die Flamme verkleinert und während ca. 20 Min. eine Mischung von 115 g HNO_3 (D. 1,42) mit 60 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 220 ccm W. u. 20 g H_2SO_4 (D. 1,84) zulaufen gelassen ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erfordert 300 ccm W.). Die Temp. eines Thermometers am Ende des mindestens 80 cm langen mit Eiswasser (das erst um die Absorptionsflaschen, dann um den Kühler läuft) durchflossenen Kühlers soll 20—25° betragen. Durch einen CO_2 Strom, der durch ein fast auf den Boden reichendes 2 mm Glasrohr zugeführt wird, bleibt der Kolbeninhalt in kräftiger Bewegung, und nach Zugabe der Oxydationsmischung wird noch ca. 10 Min. gekocht. In die zwei 500 ccm DRECHSELwaschflaschen, von denen die erste 150 ccm und die zweite 125 ccm trockenen Ä. enthält, wird trockenes NH_3 eingeleitet und nach 3—4 Tagen werden die Aldehydammoniakkrystalle gesammelt, Ausbeute 70—72%. Abbildung der ohne Auseinandernehmen immer wieder benutzbaren, leicht zusammenstellbaren Anordnung im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2658—59. Nov. [3/8.] 1922. Fayetteville [Arkansas], Coll. of Arts and Sciences.)

BEHRLE.

Alphonse Mailhe, *Zersetzung der aliphatischen Ketone*. Es wurde die Zers. über Cu-Al bei 600° studiert; es entstehen CO , H_2 , gesätt. und ungesätt. KW-Stoffe. So liefert *Methylisopropylketon* CH_4 , H_2 , Propan und Propylen; *Methylisobutylketon* unter anderm CH_4 , H_2 und Isobutylen; *Methylbutylketon* vorwiegend Äthylen, Propylen, wenig Butylen und geringe Mengen einer stechend riechenden Fl., Kp. unterhalb 90°, D.²⁰ 0,8181, die Br absorbiert, durch H_2SO_4 unter Schwärzung gel. wird und mit NaHSO_3 unter Wärmeentw. reagiert. *Methylisoamylketon* zerfällt unter B. von Propylen, Isobutylen, Isoamylen. *Isobutyron* liefert vorwiegend Propylen; *Isopropylisobutylketon* erzeugt Äthylen, Propylen, Isobutylen, endlich *Önanthon* Äthylen, Propylen, Butylen. Die Zus. der Gasgemische (es werden für jeden Fall CO , C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, CH_4 , H_2 angegeben) wechselt mit der Temp. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 863—67. Sept. [26/6.] 1922.)

RICHTER.

Helmuth Scheibler, **Heinrich Ziegner** und **Emil Pfeffer**, *Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Kalium auf Essigester*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 792; C. 1922. I. 956.) Bei der Rk. in Ä. bleiben neutrale Verb. darin, die nach Abdest. des Vorlaufs mit konz. KOH bei 80°, dann mit Natriumdisulfit zur Entfernung von Ketonen und Estern geschüttelt wurden. Der Rest, eine Fl. von Kp. 120—260° wurde fraktioniert. In den einzelnen Fraktionen nahm der C- und H-Gehalt mit steigendem Kp. auf Kosten des O-Gehaltes zu. O-haltige Verb. wurden aus dem über 200° Siedenden mit Natriumdisulfit und Dest. über Na entfernt. Nach Schütteln mit konz. H_2SO_4 hinterblieb ein Gemisch von KW-stoffen, Kp. 210—260°. Die Analysen der Fraktionen mit Kp. 210—240° entsprachen der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, die mit Kp. über 200° $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$. Da die Hauptmenge der KW-stoffe in konz. H_2SO_4 unl. ist, kommen Olefine nicht in Betracht, auch nicht Paraf-

fine wegen des geringen H-Gehaltes. Demnach können nur Benzolhomologe, Mono- oder Polycycloparaffine vorliegen. Die B. der KW-stoffe ist auf Red. durch den bei der Rk. entwickelten H zurückzuführen. Entgegen früheren Annahmen, entweichen bei der Einw. von K auf Essigester nur Spuren H_2 . Es wird vermutet, daß der bei der Rk. in Freiheit gesetzte H einen Bruchteil des sich zu ringförmigen Verb. kondensierenden K-Essigesters weitgehend hydriert. Daß ein Teil von diesem erhalten bleibt, beruht wahrscheinlich darauf, daß auftretende Zwischenprod. den H leichter aufnehmen als der K-Essigester. Die unter 200° sd. Anteile bestehen wohl zum großen Teil auch aus KW-stoffen, im übrigen aus Äthern; da sie $KMnO_4$ erheblich reduzieren, handelt es sich um ungesätt. Verb. — Die aus den KW-stoffen bestehenden Fraktionen entfärbten Br in CCl_4 bei zerstreutem Tageslicht nur langsam, beim Schütteln im Sonnenlicht bei Zimmertemp. rasch unter HBr-Entw. Ammoniakal. Ag-Lsg. wurde nicht reduziert, dagegen $AgNO_3$ beim Schütteln mit Eg. bei 180° im Rohr. Keine Rk. mit Bromanil in Eg. oder Pikrinsäure. — Konstanten von: Fraktion, Kp. $210-220^\circ$, D_{25}^{25} 0,8076, $n_{25}^{25} = 1,44664$; Kp. $220-240^\circ$ $n_{25}^{25} = 1,45135$. Nach Einw. von konz. H_2SO_4 und Dest. über Na $n_{25}^{25} = 1,44182$; Kp. $240-250^\circ$; D_{25}^{25} 0,8341, $n_{25}^{25} = 1,45905$. Mit Na statt K wurden nie KW-stoffe erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3921—31. 9/12. [6/10.] 1922. Berlin, Organ. Lab. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

R. S. Morrell, Die Umwandlung von Methyl- α -eläostearat in Methyl- β -eläostearat Die Schlüsse, die BAUER u. HERBERTS (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 229; C. 1923. I. 103) aus ihren Unterss. gezogen haben, sind nicht richtig; die Unterss. des Vf. (Journ. Soc. Chem. Ind. 37. T. 181; C. 1919. III. 157) sind unberücksichtigt geblieben. Es ist möglich, daß die B. von festem Tetra-bromid aus α -Eläostearinsäure auf der Umwandlung der α -Säure in die β -Säure durch Br beruht, welche Annahme NICOLET (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 938; C. 1921. III. 522) für einleuchtend hält, wengleich sie noch der Bestätigung bedürfe. Die β -Säure gibt ein festes u. fl. Tetrabromid beim Bromieren, was BAUER u. HERBERTS (l. c.) nicht erwähnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 328. 30/9. 1922.)

RÜHLE.

Alfred Grabner, Über die sogenannte Rapinsäure. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIB. 130. 297—302. [14/7.* 1921.] — C. 1922. I. 1068.) PFLÜCKE.

Franz Faltis und Carla Ruiz de Roxas, Über einige Umsetzungen des γ -Brom- α , γ -dicarboxyglutaconesters. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIB. 130. 309—20. [24/11.* 1921.] — C. 1922. III. 716.) PFLÜCKE.

Peter Bergell, Neue Verbindungen von Diaminen. II. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 220; C. 1922. III. 918.) Dibrompropionyläthylendiamin, $BrCH(CH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OC \cdot CH(CH_2)Br$, B. aus Äthylendiamin und $BrCH(CH_2)COBr$ in alkal. Lsg. Weiße, glitzernde Krystalle aus h. A., F. 203° . — Dichloracetyläthylendiamin, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2Cl$, lange, rechteckige und rhombische, zu Sternen vereinigte Nadeln aus A., F. $171-172^\circ$. — Di- β -naphthalinsulfoäthylendiamin, $C_{10}H_7SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot O_2SH \cdot C_{10}$, Krystallblättchen und Schuppen, wl. in A. — Dibrompropionylpentamethylendiamin, bei Verbesserung des früher (l. c.) benutzten Verf. wurde ein reineres Prod. erhalten. — Di- β -naphthalinsulfopentamethylendiamin, $C_{10}H_7SO_2 \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot O_2SH \cdot C_{10}$, B. aus den Komponenten in sd. alkoh. Lsg., F. 147° , ist identisch mit dem früher (l. c.) dargestellten Prod. — Amidierungen der Halogenkörper, Dibrompropionyläthylendiamin wurde mit alkoh.-wss. NH_3 erhitzt, konz., von dem geringen, abgeschiedenem Nd. filtriert und benzoiliert. Das ausgeschiedene Benzoylprod. war ölig und konnte aus A. nicht krystallisiert werden. Auch mit β -Naphthalinsulfochlorid bezw. Dibrompropionylpentamethylendiamin bildet das Amidierungsprod. keine schwer l. Verb. Durch Behandeln mit $BrCH(CH_2)COBr$ in wss.-alkal. Lsg. ent-

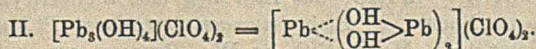
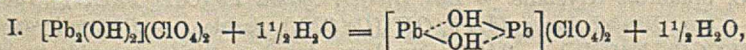
steht *Dibrompropionyl-dialanyl-pentamethylendiamin*, $\text{BrCH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{CO} \cdot \text{NH}[\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{Br}$, der halb feste Nd. wird aus A. umkrystallisiert, sintert bei 169° und schmilzt bei 180° . (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 280—89. 14/11. [24/8.] 1922.)

GUGGENHEIM.

Hans Pringsheim und Karl Seifert, *Zur Kenntnis des Steinnußmannans*. II. Mitteilung über *Hemicellulosen*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 376; C. 1912. II. 2063.) Während für die Stärke, das Inulin und die Cellulose die Einheitlichkeit der die Polysaccharide aufbauenden Monosaccharidreste festgestellt ist, fehlt dieser Nachweis bei der Hemicellulose. Steinnußspäne, welche durch Behandlung mit ClO_2 von Inkrusten befreit worden waren, wurden nach WHEELER und TOLLENS (LIEBIGS Ann. 254. 306) mit 5%ig. NaOH in unl. Mannocellulose und in l. Mannan geteilt. Dieses erwies sich entgegen BAKER u. POPE (Proceedings Chem. Soc. 16. 72; C. 1900. I. 847) einheitlich aus Mannose aufgebaut, der Name Lävulo- oder Fructomannan ist daher aus der Literatur zu streichen. Die Mannocellulose enthielt neben Mannose 5—10% Glucose. Fructose war ebenfalls abwesend. Das Mannan ist wahrscheinlich ein polymerer Anhydrosucker. Mit dem Acetylierungsgemisch von BERGMANN und BECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1576; C. 1921. III. 779) wird ein völlig halogenfreies Acetylierungsprod. erhalten. Bei der kryoskop. Best. in Naphthalin und Eg. ergaben sich Werte, welche einem Acetat aus 4 Mannose-resten entsprachen, während die BARGER-RASTSche Methode in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ und einem Gemisch aus 7 Teilen CHf. und 3 Teilen $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ auf ein Anhydrodimannoseacetat stimmende Zahlen lieferte. Die Frage nach dem Polymerisationsgrad der Anhydrodimannose wird unentschieden gelassen. Bei der Autolyse mit Essigsäureanhydrid und wechselnden Mengen H_2SO_4 konnte ein Acetylprod. gewonnen werden, das nach dem Verseifen ein Osazon lieferte, welches dem eines Disaccharides entsprach, — *Mannanacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$, entsteht bei 5-tägigem Stehen von Mannan mit HBr -Essigsäureanhydrid. Die gallertige M. wird auf Eisw. gegossen, filtriert, getrocknet und zur Entfernung von nicht acetyliertem Mannan in Eg. gel. und mit W. wieder ausgefällt. Das getrocknete Prod. wird durch Kochen mit A. von tieferen Abbauprod. befreit. Weißes, amorphes Pulver. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 205—12. 14/11. [13/8.] 1922.)

GUGGENHEIM.

R. Weinland und Rudolf Stroh, *Über die Konstitution basischer Bleisalze*. Die von WERNER in gewissen bas. Salzen angenommenen Metall-Ol-Kationen lassen sich bei einigen bas. Bleisalzen durch Substitution in mehreren Formen nachweisen. — In den beiden bas. *Perchloraten* I. und II. konnten die Perchlor-säurereste durch andere Säurereste (Chlorid, Nitrat, Dithionat, Nitroprussidnatrium) ersetzt werden:



Die Beständigkeit dieser Metall-Ol-Kationen in wss. Lsg. ist jedoch nicht zu vergleichen mit der der Metallammoniakverbb., denn schon bei Verdünnung scheiden sich teilweise neue bas. Salze aus, u. auch die Kaliumferri- u. Kobaltcyanidverbb. haben ein anders zusammengesetztes Bleikation als die erwähnten Verbb. Blei-Ol-Komplexe lassen sich auch in bas. *Bleiacetaten* durch Substitution nachweisen, denn aus Bleiessig konnte dasselbe Chlorid u. Dithionat erhalten werden wie aus Perchlorat I. Von den früher vom Vf. dargestellten neutralen Bleiacetatperchloraten u. -nitrat, die ebenfalls mehrkernige Bleikationen enthalten, unterscheiden sich die bas. Salze dadurch, daß sie an Stelle der Acetatobrücken Olbrücken enthalten. Hiernach könnte man das *Bleiacetat* selbst betrachten als das Acetat eines mehrkernigen Bleiacetatokations, dessen wss. Lsg. selbst bei gleicher Konz. nicht

nur ein solches Kation enthält; denn wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, sind die Bestandteile dieser Salze ziemlich beweglich, es ließen sich aus der wss., bezw. essigsäuren Lsg. des Bleiacetats mittels HClO_4 die Perchlorate von vier Acetatokationen isolieren, und außerdem reagiert eine konz. Lsg. von Bleiacetat alkal., eine verd. sauer. In der wss., bezw. essigsäuren Lsg. des Bleiacetats können die Acetate folgender vier mehrkerniger Kationen enthalten sein:



In den verd. Lsgg. treten wahrscheinlich noch Olacetatokationen auf. Die Frage, welches Kation dem gewöhnlichen Bleiacetat mit $3\text{H}_2\text{O}$ zugrunde liegt, muß noch offen bleiben.

Experimentelles. *Bas. Bleiperchlorat* $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (I). B. aus Lsg. von PbO in berechneter Menge HClO_4 , zweierlei Krystallform, aus W. umkrystallisierbar, wss. Lsg. reagiert alkal. — *Bas. Bleiperchlorat* $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ (II), durch Sättigen von 2 Mol. HClO_4 mit 3 Mol. PbO in der Hitze, große tetraedrische und oktaedrische Formen. — *Bas. Bleichlorid* $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$, aus wss. Lsg. von I. durch Alkalichloride gefällt, weißes Pulver ohne sichtbare Krystallform. — *Bas. Nitrat* $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_2$. — *Bas. Bleidithionat* $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{S}_2\text{O}_6$, aus der Perchloratlsg. durch Bariumdithionat, aus verd. Lsg. glänzende Blättchen, bisweilen auch Nadeln. — *Bas. Bleinitroprussiat* $[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] + \text{H}_2\text{O}$, hell bräunlichrote, gut ausgebildete Würfel. — *Bas. Bleiferricyanidperchlorat* $\text{Pb}_4(\text{OH})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$, braune, pulverförmige Substanz, beim Erhitzen heftig explodierend. — *Bas. Bleikobalticyanidperchlorat* $\text{Pb}_4(\text{OH})_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$, weißes Pulver. — *Bas. Bleichlorid* $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{Cl}_2$, aus Lsg. des Perchlorats II. (3 PbO : 2 HClO_4) durch Fällen mit Alkalichloridlsg., gelblichweißes Pulver. — *Bas. Bleijodid* $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{J}_2$, gelbes Pulver, am Licht grau werdend. — *Bas. Bleinitrat* $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_2$, schweres, weißes Pulver. — *Bas. Bleidithionat* $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]\text{S}_2\text{O}_6$, weiße, bisweilen krystallin. Substanz. — *Bas. Bleichromat* $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{CrO}_4$, durch Ausfällen des Chlorids II. mit überschüssigem neutralem Kaliumchromat, anfangs hellbräunlich gelber amorpher Nd., sich bald in feines rotes Pulver verwandelnd. — *Bas. Bleiferricyanidperchlorat* $[\text{Pb}_6(\text{OH})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$, hellbraunes Pulver, beim Erhitzen heftig explodierend. — *Bas. Bleiferricyanid* $\text{Pb}_6(\text{OH})_7[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3,5\text{H}_2\text{O}$, schmutzig gelbes Pulver. — *Bas. Bleikobalticyanidperchlorat* $\text{Pb}_6(\text{OH})_6[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$, weiß, beim Erhitzen explodierend. — *Bas. Bleinitroprussiatperchlorat* $\text{Pb}_4(\text{OH})_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}](\text{ClO}_4) + \text{H}_2\text{O}$, hellbräunlichrote, rosettenförmige Krystallaggregate, beim Erhitzen explodierend. — *Bas. Bleiferricyanidacetat* $\text{Pb}_6(\text{OH})_7[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$, braunrote Krystalle. — *Bas. Bleiferricyanid* $\text{Pb}_6(\text{OH})_6[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, rote Prismen. — *Bas. Bleikobalticyanid* $\text{Pb}_4(\text{OH})_6[\text{Co}(\text{CN})_6]$, farblos. — *Bleiferricyanidacetat* $\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$, aus Lsg. des bas. Bleiferricyanids in 30%ig. Essigsäure, braunrote Nadeln. — *Bleinatriumacetatperchlorat* $\text{PbNa}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{ClO}_4$, aus 1 Mol. Bleiacetat mit 4 Mol. NaClO_4 in W., Prismen von rechteckigem Querschnitt mit beiderseits aufgesetzter Pyramide, beim Erhitzen explodierend. — *Bleinatriumacetatperchlorat* $\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4, \text{NaClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, aus 1 Mol. Bleiacetat mit 1 Mol. NaClO_4 in W., farblose Nadeln, beim Erhitzen explodierend. — *Bas. Bleinatriumperchlorat* $\text{Pb}_4(\text{OH})_4(\text{ClO}_4)_4, \text{NaClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, große, dickplattige Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2706—18. 16/9. [9/7.] 1922. Würzburg, Lab. f. Angew. Ch. d. Univ.)

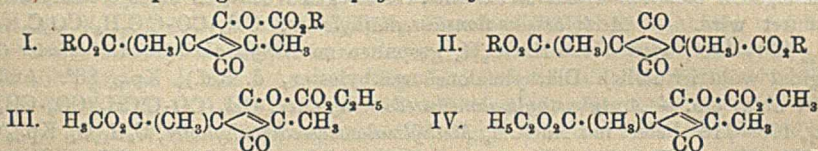
HABERLAND.

H. Stanley Redgrove, *Kohlensuboxyd*. Im Anschluß an die Verbesserung der Darst. des *Kohlensuboxyds* durch OTT und SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2126; C. 1922. III. 825) hofft Vf., daß durch eine Best. der Verbrennungswärme des C_2O_2 gemäß seiner Veröffentlichung (Chem. News 120. 209; C. 1920. III. 410)

die Frage der Konst. dieser Verb. geklärt wird. (Chem. News 125. 351—52. 8/12. 1922.)

BEHRLE.

W. Dieckmann und Adolf Wittmann, *Über die Beziehung zwischen den dimeren Ketenen und dem 1,3-Cyclobutandion und seinen Derivaten*. SCHROETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2697. 53. 1917; C. 1917. I. 173. 1920. III. 924) faßt die dimeren Alkylketencarbonsäureester als Molekülaggregate auf — im Gegensatz zu STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1085; C. 1920. III. 231), der sie als Cyclobutandionderiv. anspricht — insbesondere mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die durch Einw. von Chlorkohlensäureestern auf die Dialkylcyclobutandionmonocarbonsäureester entstehenden Carbalkoxylderiv. (die er im Gegensatz zu Vf. als *C*-Deriv. ansieht) von ihnen verschieden sind. Vf. führt nun für seine Auffassung, daß diese Carbalkoxyilverb. *O*-Deriv. (I), nicht *C*-Deriv. (II), sind, an, daß 1. ihre Entstehungsweise. — Einw. von Säurechloriden auf 1,3-Dicarbonylverb. in Pyridinlsg. „Pyridinmethode“ — allgemein *O*-Acylderiv. ergibt, daß 2. die Abspaltung einer Carbalkoxygruppe durch NaOC_2H_5 sich nicht mit dem Verh. von *C*-Deriv. in Einklang bringen läßt und daß 3. das Reaktionsprod. aus dem *Methylester der Dimethylcyclobutandionmonocarbonsäure* mit *Chlorkohlensäureäthylester* und das aus dem *Äthylester* derselben Säure mit *Chlorkohlensäuremethylester* entsprechend Formeln III. und IV. verschieden sind (wären sie *C*-Deriv., so müßten sie identisch sein). Bei der Spaltung mit NaOC_2H_5 in CH_3OH oder A. liefern beide Isomeren



die Ausgangsester der Dimethylcyclobutandioncarbonsäure zurück, wobei eine Umesterung nicht eintrat, welch letzteres durch besondere Verss. erhärtet wurde.

Vf. sieht es als kein Argument gegen die Auffassung der dimeren Alkylketencarbonsäureester als Cyclobutandionderiv. an, wenn diese in alkoh. Lsg. mit Na-Alkoholat katalytisch unter B. von 2 Mol. Alkylmalonsäureester gespalten werden, da dieselbe Erscheinung sich bei acycl. Analogen, nämlich den Acetylalkylmalonsäureestern und dem *Benzoylmethylacetessigmethylester* wiederfindet. Letztere Verb. werden aber mit *Anilin* selbst bei 100° nur langsam gespalten, während bei dem dimeren Methyl- und Äthylketencarbonsäureestern der Vierring, wenn auch bei beiden in auffällig verschiedener Weise, leicht durch *Anilin* aufgesprengt wird.

Diese Ausführungen über die Konst. der dimeren Alkylketencarbonsäureester sprechen sehr zugunsten der Ansicht, daß auch in den *dimeren Alkylketenen* Cyclobutandionderiv. vorliegen. Deren stabile acide Formen sind — wie von STAUDINGER vertreten wird — auch nach Vf. als die Enolformen anzusehen, wogegen deren Indifferenz gegen Alkalimetalle in indifferenten Lösungsm. nichts beweist und wodurch dann die direkte Entstehung aus den Salzen sich ganz zwanglos erklärt. Der *acide 2,4-Dimethylcyclobutandion-1,3-carbonsäure-4-methylester* und das *acide Diphenylcyclobutandion* zeigen bei der Titration mit Br in alkoh. Lsg. das Verh. von Monoenolen, zu welch letzterem das dimere Phenylketen die Ketoform darstellt. Zu diesem Befund fordert SCHROETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1925; C. 1920. III. 924), daß die acide Form in das dimere Phenylketen umwandelbar sein müsse, welche Bedingung Vf. aber nach den vorliegenden Angaben über Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren als nicht gerechtfertigt erachtet.

Experimentelles. *o*-Carbäthoxy-2,4-dimethylcyclobuten-1-ol-1-on-3-carbonsäure-4-methylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (III). Aus dem Na-Salz des Dimethylcyclobutandioncarbonsäuremethylesters und Chlorkohlensäureäthylester. Kp.₁₁ 173—175°, aus P.Ae. F. 66

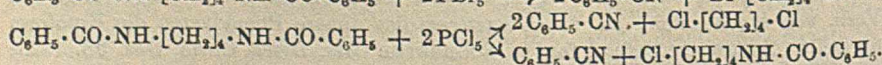
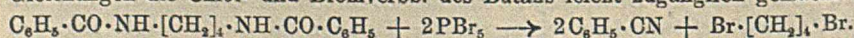
bis 68°. Ausbeute ca. 60%. Bei Spaltung mit alkoh. NaOC_2H_5 resultierte unter Erwärmen der Ausgangsmethylester. — *o*-Carbomethoxy-2,4-dimethylcyclobuten-1-ol-1-on-3-carbonsäure-4-äthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Darst. analog III. Nicht erstarrendes Öl, Kp_{11} 173—175°. Ausbeute ca. 60%. Spaltung mit methylalkoh. NaOCH_3 ergab den Ausgangsäthylester, der auch bei Durchführung der Rk. mit alkoh. NaOC_2H_5 erhalten wurde. — α -Benzoyl- α -methylacetessigsäuremethylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$. Aus dem Na-Salz des Methylacetessigsäuremethylesters mit Benzoylchlorid in Ä. Kp_{10} 173—174°, aus CH_3OH Krystalle, F. 79—80°. Alkoh. Lsg. zeigt keine FeCl_3 -Rk. Wird durch methylalkoh. NaOCH_3 katalyt. gespalten in Essigsäuremethylester und Methylbenzoylessigsäuremethylester, Kp_{10} 143 bis 144°. Gibt mit Anilin nach mehrstd. Erwärmen etwas Benzanilid. — *o*-Acetylmethylbenzoylessigsäuremethylester (β -Acetoxy- α -methylzimtsäuremethylester), $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$. Aus dem Na-Salz des Methylbenzoylessigsäuremethylesters mit Acetylchlorid. Kp_{10} 161°, erstarrt nicht. Gibt in alkoh. Lsg. keine FeCl_3 -Rk., bildet mit NaOCH_3 in CH_3OH den Ausgangsester zurück. — Acetylmethylacetessigester, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, Kp_{13} 109°, schwache FeCl_3 -Rk., wird durch sd. CH_3OH (mehrere Stdn.) nicht gespalten, während $\text{CH}_3\text{OH} +$ etwas CH_3ONa katalyt. spalten unter B. des Methylacetessigsäuremethylesters, Kp_{13} 70—71°. Mit Anilin gibt der Acetylmethylacetessigester ziemlich leicht Acetanilid, weswegen Vorliegen eines *o*-Acetylderiv. vermutet wird. — Acetyläthylmalonsäurediäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Kp_{10} 120—130°, wird durch NaOC_2H_5 gespalten zu Äthylmalonsäurediäthylester (im Original wohl irrtümlich Diäthylmalonsäureäthylester, d. Ref.), Kp_{10} 86°. Anilin wirkt nicht ein. — Acetylmethylmalonsäuredimethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, Kp_{10} 105—110°, liefert mit NaOCH_3 Methylmalonsäuredimethylester, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$, Kp_{10} 68 bis 70°, Kp_{730} 171—174°. Einw. von Anilin bildet etwas Acetanilid. — Verss. über die Umesterung von Dialkylacetessigestern. Dimethylacetessigsäuremethylester, Kp_{730} 168—170°, 5,8 g gel. in 8 ccm Ä. + Na wurden 1 Stde. stehen gelassen. Es resultierte Dimethylacetessigsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, Kp_{730} 180—182°. Mehrtägiges Stehen obiger Lsg. ergab ca. 4 g Isobuttersäureäthylester, Kp_{730} 110°. — Diäthylacetessigsäureäthylester, Kp_{733} 211—212°, ergab mit NaOCH_3 in CH_3OH nach 1 Stde. keine Veränderung, nach 5 Tagen den Diäthylacetessigsäuremethylester. — Benzoc-, Bernstein- und Phthalsäureester erfuhren schon im Verlauf einiger Stdn. Umlagerung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3331—47. 14/10. [18/8.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

BEHRLE.

Michele Gius, Untersuchungen über aromatische Nitroverbindungen. VII. Mitteilung. Über die Bildung von Nitrohydrazoverbindungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 27. I. 247—52. 7/4.* 1918. — C. 1919. I. 721.)

BEHRLE.

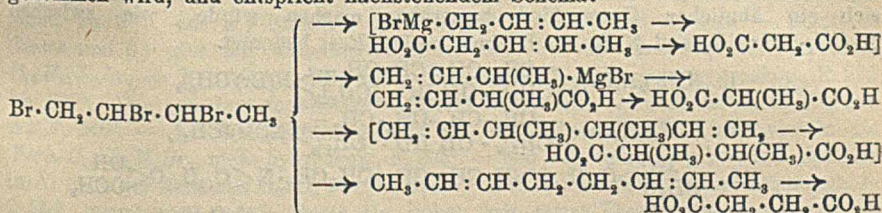
Julius v. Braun und Georg Lemke, Synthese von Halogenverbindungen der Butanreihe. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4357; C. 1907. I. 328.) Von der Benzoylverb. des 1,4-Diaminobutans ausgehend, haben Vff. nach den folgenden Gleichungen die Chlor- und Bromverb. des Butans leicht zugänglich gemacht.



Vff. haben weiter das 1,4-Dibrombutan in bromreichere Verb. umgewandelt und festgestellt, daß bezüglich der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. N- δ -Chlorbutylbenzamid sich wie N- ϵ -Chloramylbenzamid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2837; C. 1910. II. 1808) verhält, die scharfe Grenze zwischen Reaktionsfähigkeit und Unfähigkeit zur Rk. also zwischen den δ -Halogenacylaminoverbb. und den γ -Verb. liegt, daß für solche Rkk., wie Kondensation mit Saccharinnatrium nicht nur das 1,4-Dibrom-

butan, sondern auch schon das Trimethylenbromid die beiderseitige Reaktionsfähigkeit zeigt, hier also schon der Schnitt zwischen β - und γ -Dihalogenverb. zu liegen kommt, und schließlich, daß dasselbe merkwürdige Verh., das die Basen $R_3N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ zeigen, auch beim N,N -Diäthylputrescin, $(C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$, zum Vorschein kommt, wahrscheinlich, weil die Alkylreste des tertiären N infolge räumlicher Nachbarschaft die primäre NH_2 -Gruppe an der Entfaltung ihrer Eigenschaften hindern.

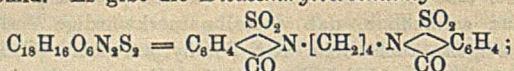
Adipinsäure, B. nach MANNICH und HÁNCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 575; C. 1908. I. 1177), aber unter Verwendung von festem Permanganat in kleinen Portionen bei 15–30°. — *N,N'*-Dibenzoyl-[1,4-diaminobutan] (*symm. Dibenzoylputrescin*), B. aus 1 Mol. Adipinsäure und 3 Mol. Thionylchlorid, Eintragen in konz. Ammoniak bei Eiskühlung, Eintragen des Amids in eine Lsg. von Br, 33%ig. NaOH und Eis, Erwärmen auf dem Wasserbade nach erfolgter Umsetzung und Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN; F. 176–177°; wl. in A. — *1,4-Dibrombutan*, $C_4H_8Br_2$, B. aus 1 Mol. *N,N'*-Dibenzoylputrescin und 2 Mol. PBr_5 bei Schmelztemp. und Dest. im Vakuum, Eingießen in Eiswasser u. Kochen; Kp_{14} 80 bis 82°; Ausbeute 70%. — *1,4-Dichlorbutan*, B. neben *N*- δ -Chlorbutylbenzamid aus *N,N'*-Dibenzoylputrescin durch Verschmelzen mit PCl_5 und Dest. im Vakuum, frei von Chlorbutylbenzamid bei Dest. bei gewöhnlichem Druck. — *N*- δ -Chlorbutylbenzamid, $C_{11}H_{14}ONCl$, B. bei der Dest. bei 3–4 mm; aus Ä. + PAe., $Kp.$ 54 bis 55°. — *1,2,3-Tribrombutan*, $C_4H_7Br_3$, B. aus 1 Mol. 1,4-Dibrombutan und 1 Mol. Br mit etwas Eisen bei Wasserbadtemp. neben Butadientetrabromid; Kp_{14} 102 bis 103°; gibt in Ä. mit 2 At.-Gew. Mg, Einleiten von CO_2 u. Weiterverarbeitung eine Säure $C_4H_7 \cdot CO_2H$ (*Isobornsteinsäure?*) und ein Gemisch von KW-stoffen C_8H_{14} ; der KW-stoff C_8H_{14} , $Kp.$ 100–122°, gab mit der für 2 Doppelbindungen berechneten Menge Permanganat etc. *Bornsteinsäure*. — Der Abbau läßt sich ungewungen nur deuten, wenn die 1,2,3-Stellung der Bromatome zur Grundlage genommen wird, und entspricht nachstehendem Schema:



1,2,3,4-Tetrabrombutan, B. bei Bromierung des 1,4-Dibrombutans mit der doppelten Menge Br; F. 117°. — *N*- δ -Chlorbutylbenzamid gibt mit der 10-fachen Menge Bzl. und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade das *N-Benzoyl- δ -phenylbutylamin*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; gibt durch Verseifen mit HCl im Rohr bei 120° *δ -Phenylbutylamin*, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$; *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{16}NCl$, Blättchen, F. 159°. — *asymm. Diäthylbenzoylputrescin*, $C_{15}H_{24}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, B. aus *N*- δ -Chlorbutylbenzamid mit 2 Mol. Diäthylamin in der Wasserbadkanone; Kp_{11} 225–228°. Gibt im Rohr mit konz. HCl bei 120° *N,N*-Diäthyltetramethylendiamin, $C_8H_{20}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$, Kp_{13} 78–79°; ll. in W., an der Luft beständig. *Pikrat*, gelbe Nadeln, aus k. A., F. 157°; $C_8H_{22}N_2Cl_6Pt$, gelbe Krystalle, F. 195°; ll. in h. W. — Mit HNO_3 tritt weder in der Kälte noch auf dem Wasserbade Umsetzung ein.

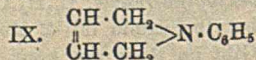
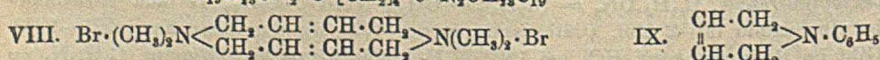
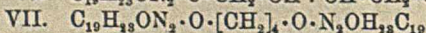
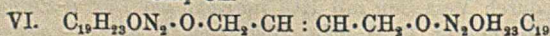
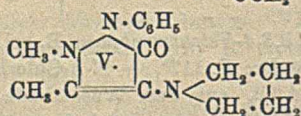
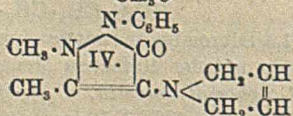
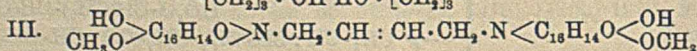
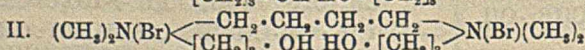
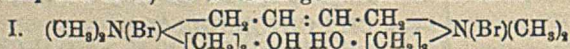
Saccharinnatrium gibt mit der ber. Menge Äthylenbromid in etwas A. im Rohr bei 170–180° fast ausschließlich *N*- β -Bromäthylsaccharin (vgl. ECKENROTH und KÖRPPEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1048; C. 96. I. 1164), *Trimethylenbromid* gibt unter diesen Umständen α,γ -Disaccharylpropan, $C_{11}H_{14}O_6N_2S_2$, aus Chlf. + A., F. 196°; unl. in W. und A. Daneben entsteht in kleiner Menge vielleicht das

N- γ -Brompropylsaccharin. — Ähnlich dem Trimethylenbromid verhält sich das Tetramethylenbromid. Es gibt die *Disaccharylverbindung*



F. 204—206°; ll. in Chlf., swl. in A. — Sowohl das α, δ -*Disaccharylbutan* als auch das α, γ -*Disaccharylpropan* sind völlig geschmacklos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3526—36. 11/11. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun und Georg Lemke, *Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung* (III). (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2081; C. 1921. III. 1463.) Vff. haben am N-Cinnamylnorkodein gezeigt, daß der Cinnamyl-Rest sich bezüglich der physiolog. Wrkg. dem Allyl anzuschließen scheint, da diese Verb. dem N-Allylnorkodein völlig analog wirkt. — Weiter haben Vff. das Butadiendibromid Br·CH₂·CH:CH·CH₂·Br in den Kreis der Unters. gezogen; sie konnten beweisen, daß das fl. *cis*-Isomere gleichfalls (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 308. 333; C. 99. II. 899) die Doppelbindung s. in der Mitte des Mol. besitzt, daß es aber, außerordentlich labil, in die stabile feste Modifikation übergeht. — Vff. maßen die Festigkeit, mit der der Rest —CH₂·CH:CH·CH₂— im Vergleich zu dem Rest —CH₂·CH₂·CH₂·CH₂— an Halogen, O, N und S gebunden ist, und fanden, daß im Ganzen die Butadien- den Allylverb. in bezug auf die lockere Bindung der ungesätt. C-Kette an Halogen usw. ganz analog sind. — Die Butadienverb. lassen gegenüber den gesätt. Butanverb. noch einen weiteren Vergleich zu: die größere oder geringere Tendenz der beiden Ketten zur Ringbildung (vgl. den experimentellen Teil). — Vff. haben die Verb. I.—VII., die mehreren pharmakolog. Klassen angehören, dargestellt, um zu untersuchen, ob eine physiolog. in bestimmtem Sinne aktive Verb. X·CH₂·CH:CH₂ beim Übergang in einen Körper X·CH₂·CH:CH·CH₂·X etc. ihren Grundcharakter beibehalten würde, ob zwischen den Verb. X·CH₂·CH:CH·CH₂·X etc. und einer Verb. X·CH₂·CH₂·CH₂·CH₂·X sich ein ähnlicher Unterschied bemerkbar machen würde, wie zwischen X·CH₂·CH:CH₂ und X·R, wo R einen gesätt. Rest bedeutet.



I.—V. wurden von POHL, VI., VII. von MORGENROTH pharmakolog. untersucht, V. ist istipytet. wirksamer als das analog gebaute Piperidylantipyridin, beim Übergang in IV. macht sich eine kleine Schwächung des pharmakol. Effektes bemerkbar. — I. entfaltet im Gegensatz zum Allylhomocholin ebensowenig wie II. eine dem Muscarin entgegengesetzte Wrkg.; III. wirkt im Gegensatz zum N-Allyl- und N-Cinnamylnorkodein nicht dem Morphin antagonistisch; die Wrkg. von VI. auf Pneumokokken ist etwa dieselbe wie die von VII., schwächer als die des Optochins und annähernd gleich der des Vuzins. — Gegenüber den einfacheren allylbaltigen

Verbb. sind die angeführten ungesätt. Stoffe physiolog. außerordentlich träge geworden. Die chem. Analogie der Allyl- und Butenylkörper spiegelt sich nicht in einer parallel laufenden pharmakolog. Analogie wieder.

N-Cinnamylnorkodein, $C_{26}H_{27}O_3N = C_{16}H_{14}O(OCH_2)(OH)N \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, B. aus 2 Mol. Norkodein in Chlf. + 1 Mol. Cinnamylbromid im Rohr bei 100°; aus PAe bei -10°, sintert bei 74°, F. 78°; ll. in A.; *Pt-Salz* zers. sich bei 208°, kaum l. in W. — Hebt wie das Allylnorkodein, nur ein wenig schwächer die Wrkg. des Morphins auf (POHL). — α, γ -Butadien- α, δ -dibromid [1,4-Dibrombuten (2)], $C_4H_6Br_2$, B. aus dem, mittels Zn und A. aus 1,2,3,4-Tetrabrombutan entwickelten α, γ -Butadien in Chlf. mit 2 Atomen Br und Absaugen des Chlf. bei Zimmertemp. im Vakuum in 2 Isomeren, die man durch Dest. bei 13 mm trennt; die feste *trans*-Form, Kp_{12} 80°; F. 53°; die fl. *cis*-Form, Kp_{12} 59°. — Das fl. Bromid (*cis*-) gibt bei der Oxydation in A. mit wss. $KMnO_4$ und $MgSO_4$ bei -2° und Weiteroxydation des so entstandenen Glykols mit $KMnO_4$ in W. bei 20° *Bromessigsäure*. — Es ist fraglich, ob das so gewonnene fl. *cis*-Butadiendibromid ein ganz einheitliches chem. Individuum ist. Es geht allmählich in die feste *trans*-Form über: tafelförmige, rhombische Krystalle, schneller und vollständig bei 95°. — Das feste Dibromid gibt nach dem Schmelzen bei 55,8° für die D-Linie $n = 1,5475$, deren Wert keine Änderung erfährt, während der Wert für das fl. Prod., zuerst $n_D = 1,5362$ sich schnell, infolge Isomerisation ändert. — Der Übergang der *cis*- in die *trans*-Form wird auch durch chem. Einflüsse, besonders durch Halogenwasserstoffsäuren, weniger durch H_2SO_4 gefördert. — Das fl. Bromid gibt im Gegensatz zu GREINER (C. r. d. l'Acad. des sciences 117. 553; C. 93. II. 1084) nicht das einheitliche, niedrig schm. Tetrabrombutan, sondern daneben erhebliche Mengen des bei 117° schm. Prod.; auch das feste Bromid liefert beide Tetrabromide nebeneinander. — Mit rauch. Eg.-HBr gibt das α, γ -Butadien- α, δ -dibromid bei 100° das 1,2,4-Tribrombutan, $C_4H_4Br_3 = Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, Kp_{14} 108—112°.

Beim Erwärmen in W. auf dem Wasserbade wurde in 15 Min. 1,4-Dibrombutan zu 3%, das α, γ -Butadien- α, δ -dibromid zu 35% hydrolysiert. — Letzteres (festes und fl.) gibt mit Trimethylamin in Bzl. bei 20° das diquartäre Bromid $C_{10}H_{21}N_3Br_2 = Br \cdot (CH_2)_3N \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_3 \cdot Br$, sehr hygroskop., F. 295 bis 300°. Das aus dem zugehörigen Chlorid hergestellte *Pt-Salz* ist ll. in W., aus A., F. 246°. — α, δ -Dibrombutan gibt in Bzl. erst bei 100° mit Trimethylamin die Verb. $C_{10}H_{23}N_2Br_2$, nicht hygroskop., F. 295°. — α, δ -Dibrombutan gibt mit C_6H_5MgBr in Ä. nach der Zers. mit H_2SO_4 ein Gemisch von Bzl., Dibrombutan und Diphenyl. — 2 Mol. Brombenzol und 2 Atome Mg geben mit etwas über 1 Mol. α, γ -Butadien- α, δ -dibromid beim Erwärmen γ -Benzylallylbromid, $C_{10}H_{11}Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot Br$, Kp_{14} 112—115°, daneben Diphenyl und wahrscheinlich 1,4-Diphenylbuten-(2) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — 1,4-Diphenoxybutan, $C_6H_5O \cdot [CH_2]_4 \cdot OC_6H_5$ läßt sich ohne jede Veränderung über freier Flamme zum Sieden erhitzen. — 1,4-Diphenoxybuten-(2), $C_{16}H_{16}O_2$, B. aus α, γ -Butadien- α, δ -dibromid in sd. A. mit C_6H_5ONa ; swl. in k. A., F. 83—84°. Gibt bei Siedtemp. ein Prod. von ausgesprochenen Phenoleigenschaften. — α, γ -Butadien- α, δ -dibromid gibt mit 3 Mol. alkoh. NH_4CNS bei 0° ein β -Butenylendirhodanid, $C_6H_8N_2S_2 = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot S \cdot CN$, Prismen, aus Ä.-PAe., F. 82°; ist Basen gegenüber indifferent, entwickelt mit Zn und HCl intensiven Mercaptangeruch, gibt in Bzl. mit 3 Mol. Thiobenzoesäure bei Wasserbadtemp. das Dithiourethan, $C_6H_{10}N_2S_4 = H_2N \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$, wl. in Bzl., l. in A., aus A.-Bzl., F. 165° (Zers.). — Das Rhodanid bleibt bei 100° unverändert, wird bei 150° schnell zers., wahrscheinlich unter vorangehender Umlagerung in das zugehörige Senfö. — Tetramethylen-dirhodanid, $C_6H_8N_2S_2$, Kp_{14} 193—195°, gibt mit Thiobenzoesäure Tetramethylenbidithiourethan, $C_6H_{12}N_2S_4 = NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot [CH_2]_4 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$, F. 154°, spaltet mit

Alkali das Tetramethylthioglykol ab. — *Tetramethylendisulföl* S : C : N · [CH₂]₄ · N : C : S, B. aus Tetramethylendiamin in A. mit 1 Mol. CS₂ und 1 Atom J unter starker Kühlung, dann mit 2 Atomen Na in A. und 1 Atom J; sehr veränderlich. Gibt mit Anilin *N,N'*-Diphenyltetramethylendisulfoharnstoff, C₁₈H₂₃N₄S₂ = C₆H₅ · NH · CS · NH · [CH₂]₄ · NH · CS · NH · C₆H₅, ll. in h., wl. in k. A., F. 169°. — *N,N'*-Dimethyltetramethylendisulfoharnstoff, C₈H₁₈N₄S₂, B. mit alkoh. Methylamin, F. 128°. — *Tetramethylendisulfoharnstoff*, C₆H₁₄N₄S₂, B. mit alkoh. NH₃, zll. in k. A., F. 198°. — *1,4-Tetramethyldiaminobuten-(2)*, (CH₃)₂N · CH₂ · CH : CH · CH₂ · N(CH₃)₂, B. aus festem α,γ -Butadien- α,δ -dibromid und 25%₀ ig. benzol. Dimethylamin (6 Mol.). Gibt in Ä. mit Bromcyan eine Verb. C₁₂H₂₄N₂Br₂ (A), *trans- α,γ -Butadien- α,δ -dibromid* und *N-Dimethyleyanamid*. Die Verb. A. schm. aus A.-Ae. bei 242°; *Pt-Salz*: goldgelbe Oktaeder, F. 294°, wl. in W. und A.; hat wahrscheinlich die Konst. VIII. und nicht die des *N-Dimethylpyrroliniumbromids*. Dies entsteht aus Butadiendibromid mit 2 Mol. Dimethylamin in 20%₀ ig. Bzl.-Lsg. bei 100°; *Pt-Salz*, C₁₂H₂₄N₂Cl₆Pt, F. 242°; wl. in W. und A. — *N,N'*-Tetramethyl-1,4-diaminobutan kann man wegen der zu großen Tendenz zur Ringbildung nicht auf dem oben eingeschlagenen Wege darstellen; B. aus *N,N'*-Hexamethyltetramethylendiammoniumhydroxyd (aus Trimethylamin und 1,4-Dibrombutan) beim Zerfall (vgl. WILLSTÄTTER, HEUBNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3869; C. 1907. II. 1702) in sehr geringer Menge; Kp. 169° wahrscheinlich neben *N-Dimethyl- γ -butenylamin*, CH₂ : CH · CH₂ · CH₂ · N(CH₃)₂. — Tetramethyldiaminobutan gibt in Ä. mit Bromcyan ein Gemisch, wobei lediglich an dem einen Ende des Moleküls der Base oder an beiden Enden Brommethyl herausgespalten wird, das sich dann weiter an bas. Gruppen addiert.

1,4-Dibrombutan gibt auf dem Wasserbade mit Anilin (8 Mol.) *N-Phenylpyrrolidin*, C₁₀H₁₅N; Kp.₁₄ 124°; *Pikrat*, F. 114°, wl. in k. A., *Jodmethylat*, C₁₁H₁₆NJ, F. 150°, ll. in A.; färbt sich mit HNO₂ intensiv rot. — α,γ -Butadien- α,δ -dibromid gibt unter gleichen Bedingungen mit Anilin ein Gemisch, darunter in Spuren eine tertiäre Base, wohl das *N-Phenyl- Δ^3 -pyrrolin* (IX.) u. das s. *1,4-Dianilinobuten-(2)*, C₁₆H₁₈N₂ = C₆H₅ · NH · CH₂ · CH : CH · CH₂ · NH · C₆H₅; *N,N'*-Bisnitrobenzoylverb., C₃₀H₂₄O₆N₄, Nadeln aus A., F. 210°. — Beim Kochen von α,γ -Butadien- α,δ -dibromid in wss. alkoh. Lsg. mit Schwefelkalium erhält man nur eine hochmolekulare, kautschukähnliche M.

4-Pyrrolidinoantipyrin, C₁₅H₁₉ON₃ (V.), B. aus 4-Aminoantipyrin (3 Mol.) und 1,4-Dibrombutan (1 Mol.) auf dem Wasserbade; ll. in A., Chlf., Lg., l. in Ä., aus Ä. Krystalle, F. 128°; l. in konz. HCl mit schwachgelber Farbe, die beim Verdünnen in weinrot übergeht. — *4- Δ^3 -Pyrrolinoantipyrin*, C₁₅H₁₇ON₃ (IV.), B. aus 3 Mol. 4-Aminoantipyrin und 1 Mol. 1,4-Dibrombuten-(2) in Aceton bei Siedetemp.; aus Chlf. + Ä., F. 155°; swl. in Ä. — *N,N'*-Tetramethyl-*N,N'*-di- γ -oxypropyltetramethylendiammoniumbromid, C₁₄H₂₄O₂N₂Br₂ (II.), B. aus γ -Oxypropyldimethylamin und 1,4-Dibrombutan bei 100°; aus A. und Ä., F. 194°, schwach hyroskop. — *N,N'*-Tetramethyl-*N,N'*-di- γ -oxypropyl- β -butenylendiammoniumbromid, C₁₄H₂₂O₂N₂Br₂ (I.), B. aus 1,4-Dibrombuten-(2) und Oxypropyldimethylamin in Bzl. in der Kälte; F. 188°; ist sehr stark hyroskop.; gibt nach der Umwandlung in das Chlorid ein *Pt-Salz*, F. 213°. — *1,4-Dinorkodeylbuten-(2)*, C₁₈H₂₄O₆N₂ (III.), B. aus 1,4-Dibrombuten-(2) mit 6 Mol. Norkodein in Chlf.; ll. außer in PAe.; F. 132°, sintert von 125° ab. — α,δ -Dibrombutan wirkt auf Norkodein ausschließlich unter B. von Norkodeinumpyrrolidinumbromid. — *1,4-Dihydrocupreylbutan*, C₄₂H₅₄O₄N₄ (VII.), B. aus 4 Mol. Hydrocuprein in [der äquivalenten Menge alkoh. Kalis mit 1 Mol. α,δ -Dibrombutan unter Durchleiten von H bei Siedetemp.; schwärzt sich bei 232°; ll. in A., Chlf., fast unl. in Ä. — *1,4-Dihydrocupreylbuten-(2)*, C₄₂H₅₂O₄N₄ (VI.), B. ebenso mit 1,4-Dibrombuten-(2); schwärzt sich bei 200°, schmelzen zwischen 215 und 218°; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der gesätt. Verb., entfärbt

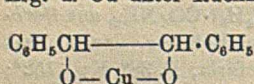
sofort schwefelsaure Permanganatlg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3536—59. 11/11. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Max Bergmann, Franzesco Camacho und Ferdinand Dreyer, Über einige neue Abkömmlinge des *p*-Phenetidylharnstoffs (*Dulcin*). Die bisher im Dulcinmolekül vorgenommenen Änderungen haben meist zu Minderung oder Aufhebung der Süßkraft geführt. Es fehlten noch Verss. über Einführung von Substituenten an die N-Atome. *Methylphenetidylharnstoff*, $C_8H_9O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ ist leichter l. in W. als Dulcin, scheinbar noch ausgeprägter süß, aber mit einem unangenehmen, lang anhaftenden Nebengeschmack, der bei Ersatz von CH_3 durch C_2H_5OH abgeschwächt wird, aber für praktische Zwecke noch zu stark bleibt. Durch Alkyle mit mehreren OH-Gruppen (Dioxypropyl) wird der süße Geschmack ganz aufgehoben, auch Äthoxymethyl wirkt ungünstig, ebenso auch bzgl. Löslichkeit im W., Alkylierung in der NH_2 -Gruppe, auch bei gleichzeitiger am sekundären N. Zur Darst. derartiger Verbb. wurde Phenetidin bzw. Methylphenetididin mit Methyl- oder Allylsenfö gekuppelt; in den entstehenden Thioharnstoffen läßt sich der S leicht bei Einw. von HgO in Eg. durch O ersetzen. Die Verbb. mit Alkyl in der NH_2 -Gruppe wurden aus den entsprechenden Phenetidinen (vgl. BERGMANN, ULPTS u. CAMACHO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2796; C. 1923. I. 328) nach dem Cyanatverf. erhalten.

N-Methyl-N-phenetidylharnstoff, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, lange Nadeln aus W., F. 128—129°, l. in W. ca. 1:220 bei 18—19°, ll. in A., Aceton, Essigester, Chlf. u. w. Bzl., schwerer l. in Ae. — *N-Oxyäthyl-N-phenetidylharnstoff*, $C_{11}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$, rosettenförmig angeordnete Nadeln, F. 113—115° (unkorr.), spielend l. in W., ll. in A. — *N-Dioxypropyl-N-phenetidylharnstoff*, $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N[CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH] \cdot CO \cdot NH_2$, aus Essigester durch PAe. krystallinisch, F. nach geringem Sintern 138—139°. — *N-Carbäthoxymethyl-N-phenetidylharnstoff*, $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, aus *Carbäthoxymethylphenetididin* (aus Phenetidin und Chloressigsäureäthylester, lange, fast farblose Blätter, an Luft besonders in Wärme rasch braun gefärbt, F. 38°, Kp_1 152°; Amid daraus, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, hat F. 146°), farblose Nadeln aus Ae. + PAe., F. etwas unscharf 86—87°. Gibt mit alkoh. NH_3 einen wl. Stoff, wahrscheinlich den entsprechenden Amidharnstoff. — *N-Phenetidyl-N'-allylthioharnstoff*, lange, oft etwas gebogene Nadeln, F. 94—95°, ll. in Chlf., Essigester, Aceton, A. u. Bzl., wl. in Ae. u. W. — *N-Phenetidyl-N'-allylharnstoff*, $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, aus Essigester + PAe. krystallisiert, am Ende etwas verjüngte Nadeln (aus Essigester, A. u. Essigsäure) oder rechtwinklige Plättchen (aus Chlf.), F. 157° (unkorr.), ll. in w. A., Aceton, Chlf., 50%/ig. Essigsäure u. Essigester, weniger l. in Ae., wl. in W., 5-n. H_2SO_4 u. PAe. — *N-Phenetidyl-N'-methylthioharnstoff*, schief abgeschnittene Prismen (aus A.), F. 128—128,5° (unkorr., vorher Sinterung), ll. in w. A., Essigester, Aceton, 50%/ig. Essigsäure, wl. in Ae. u. W. — *N-Phenetidyl-N'-methylharnstoff*, $C_{10}H_{14}O_2N_2$, länglich-viereckige Plättchen (aus Aceton + W.), ll. in Aceton, Chlf. u. w. A., weniger l. in Ae., noch weniger in PAe. u. W. — *N-Phenetidyl-N-methyl-N'-methylthioharnstoff*, große, schief abgeschnittene Prismen, F. 99—100°, ll. in A., Aceton, Essigester, Eg. u. Toluol, wl. in Ae, PAe. u. W. — *N-Phenetidyl-N-methyl-N'-methylharnstoff*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, Prismen, F. 94—95°, ll. in A., Aceton, Essigester, Ae., wl. in PAa. u. W. — *N-Phenetidyl-N-methyl-N'-allylthioharnstoff*, lange Nadeln, F. 68—69°, ll. in w. A., Aceton, zll. in Ae., wl. in W. — *N-Phenetidyl-N-methyl-N'-allylharnstoff*, $C_{12}H_{16}O_2N_2$, dünne Nadeln, F. 57—58° (unkorr.), sll. in A. Aceton, Essigester, Chlf., Ae. u. 50%/ig. Essigsäure, wl. in PAe. u. W. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 249—58. Oktober [24/7.] 1922.) SPIEGEL.

August L. Bernoulli und Fritz Schaaf, Über Benzaldehydkupfer und über

die heterogene Bildungsgeschwindigkeit dieses Körpers. Metallisches Cu löst sich mit intensiv grüner Farbe in verd. Benzaldehyd, dagegen nicht in reinem, wohl aber in konz. käuflichem Benzaldehyd. Die aufgelöste Menge ist bei gleichbleibender Temp., gleichem Aldehydgehalt und gleicher Cu-Oberfläche der Zeit proportional. Die Messungen haben ergeben, daß die spezif. Auflösungs geschwindigkeit, d. h. die in der Minute gel. Cu-Menge in Gramm, dividiert durch die Quadratwurzel aus der Metalloberfläche bei konstanter Temp. und gegebener Benzaldehydkonz. eine Konstante ist. Sie ergab sich z. B. in Toluol für 10 Volumprozent Benzaldehyd zu $101,8 \times 10^7$. Nicht in allen Lösungsm. für den Aldehyd erfolgt meßbare Auflösung des Cu. Angewandt wurden Äthylacetat, Toluol, m-Xylol, Bzl., Mesitylen, Äthylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, A. u. Benzylbenzoat. Die letzten 3 ergaben bei 10 Volumprozent keine Lsg. Dies beruht darauf, daß spezif. Lösungsgeschwindigkeit und Fluidität (d. i. der reziproke Wert der Viscosität) parallel gehen. Wird letztere zu klein, so findet keine Lsg. statt. Rk. erfolgt bereits bei 25° mit meßbarer Geschwindigkeit. Zwischen 25 und 105° steigt die Auflösungs geschwindigkeit rasch mit der Temp., bei 10 Volumprozent Aldehyd in Toluol von $V = 21,4 \times 10^7$ bis $758,8 \times 10^7$. Ggw. von Benzoesäure ist nicht die Ursache für Lsg. des Cu. Sie löst Cu in Toluol allein nicht u. setzt außerdem, der Benzaldehyd-lsg. zugefügt, die Auflösungs geschwindigkeit auf einen Bruchteil ihres Wertes herunter. Mit steigender Benzaldehydkonz. steigt die Auflösungs geschwindigkeit stark und erreicht bei 16 Volumprozent in Toluol ein Maximum. Aus Lsgg. ergibt Benzaldehydkupfer, $C_{14}H_{12}O_2Cu$, wohlausgebildete grüne Krystalle, Zers. über 220° ohne F., sind sehr widerstandsfähig gegen chem. Agenzien, unl. in W. u. NaOH, A., Bzn. u. verd. HCl, ll. unter Aufspaltung in w. verd. HNO_3 unter B. von Benzoesäure. Die Verb. entsteht auch beim Erhitzen von Benzalchlorid mit etwas Na_2CO_3 -Lsg. u. Cu unter Rückfluß. Auch CuO und CuS lösen sich grün in Benzaldehyd-



Toluol. Dem Salz wird nebenstehende Formel zugeschrieben und der Ring als *Cupriphenring* bezeichnet, demnach die Cu-Verb. als *Diphenylcupriphen*. Daß aus ihr kein Hydrobenzoin erhältlich ist, im Gegensatz

zu den entsprechenden Na-Verbb. (vgl. BECKMANN und PAUL, LIEBIGS Ann. 266. 25; C. 91. II. 931), wird durch die feste Bindung zwischen Cu und O erklärt. Lösungsvers. mit substituierten Benzaldehyden (10% in 90% Toluol bei 80°) ergaben für p-Tolyl- und p-Chlorbenzaldehyd ein positives, für p-Nitrobenzaldehyd ein negatives Resultat. — Verb. mit p-Chlorbenzaldehyd, $C_{14}H_{10}Cl_2O_2Cu$, nadelförmige grüne Krystalle; gibt mit HNO_3 p-Chlorbenzoesäure. — Bei Vers. mit andern Metallen statt Cu mit 10% Benzaldehyd in Toluol bei 80° hatten Pb, Zn, Ag, Mg, Co ein positives, Al, Ni, Fe dagegen ein negatives Ergebnis. Die Lsgg. waren intensiv gefärbt: mit Pb u. Mg gelb bis braun, mit Ag braunschwarz, mit Co braun und mit Zn grün bis braun. (Helv. chim. Acta 5. 721—31. 2/10. [18/8.] 1922. Basel, Physikal. Chem. Anstalt d. Univ.)

BENARY.

Fred Barrow, Evan Dalton Griffiths und Edward Bloom, *N-Oximinoäther*. Teil II. *N-Aryläther von 2,4- und 2,6-Dinitrobenzaloximen*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 212; C. 1921. I. 894.) *2,4-Dinitrobenzaloxim-N-phenyläther*, $C_{15}H_9O_5N_2 = C_6H_5(NO_2)_2 \cdot CH \cdot N(C_6H_5) : O$. Aus Nitrosobenzol und 2,4-Dinitrobenzylchlorid in A. + KOH in CH_3OH oder aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd und Phenylhydroxylamin. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 149°, sl. in Chlf., l. in A. und Bzl., fast unl. in Ä. und PÄ. Hydrolyse der Verb. in Eg. mit wss. HCl. ergibt *2,4-Dinitrobenzaldehyd*, *p-Chloranilin* und *2,4-Dinitrobenzanilid*, $C_{13}H_9O_5N_2$, Nadeln aus A., F. 193°. — *2,4-Dinitrobenzaloxim-N-p-tolyläther*, $C_{14}H_{11}O_5N_2$. Mit p-Nitrosotoluol. Goldfarbene Nadeln aus A., F. 167°, l. wie die vorige Verb. — *o-Tolylisomeres*, $C_{14}H_{11}O_5N_2$, gelbliche Blättchen aus A. F. 225°. — *2,4-Dinitrobenzaloxim-*

N-p-dimethylaminophenyläther, $C_{15}H_{14}O_5N_4$. Mit *p*-Nitrosodimethylanilin. Dunkelrote Nadeln aus A. + Pyridin F. 194°, wl. in A., l. in Bzl., sl. in Pyridin und Chlf., fast unl. in Ä. u. PÄ. — *2,4-Dinitrobenzaldoxim-N-p-diäthylaminophenyläther*, $C_{17}H_{18}O_5N_4$. Dunkelrote Blättchen, F. 177° (Zers.). — *2,4-Dinitrobenzaldoxim-N-p-methylaminophenyläther*, $C_{14}H_{13}O_5N_4$. Mit *p*-Nitrosomethylanilin. Schokoladerote Nadeln aus A. + Pyridin, F. 189°, wl. in A., l. in Bzl., sl. in Pyridin und Chlf. — *2,4-Dinitrobenzaldoxim-N-p-äthylaminophenyläther*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$. Rötlichbraune Blättchen, F. 168—171° (Zers.). — *2,4-Dinitrobenzaldoxim-N-p-nitrophenyläther*, $C_{18}H_{18}O_7N_4$. Mit *p*-Nitronitrosobenzol. Dunkelorangefarbene Blättchen aus A., F. 155—158° (Zers.), l. in A. oder Bzl., ll. in Chlf., swl. in Ä. und PÄ. — *m-Nitrosomeres*, $C_{13}H_8O_7N_4$, gelbe Blättchen, F. 225°. — *2,6-Dinitrobenzaldoxim-N-phenyläther*, $C_{13}H_9O_5N_2$. Darst. aus 2,6-Dinitrobenzylbromid (aus 2,6-Dinitrotoluol Br, $MgCO_3$ + etwas Pyridin vgl. REICH und OGANESYAN [Bull. Soc. Chim. de France [4] 21. 117; C. 1917. II. 546]) und Nitrosobenzol + $NaOC_2H_5$ in absol. A. Schwach gelbes Pulver aus A., F. 138°, l. in A. und Bzl., sl. in Chlf. und Pyridin, swl. in A. oder PÄ. — *2,6-Dinitrobenzaldoxim-N-p-dimethylaminophenyläther*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$. Tiefrote Primen aus A., F. 161° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 1713—17. Sept. [5/7.] 1922. London, BIRKBECK Coll.)

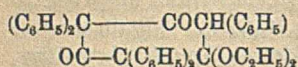
BEHRLE.

Charles George Lewis Wolf und Eric Keightley Bideál, *Die Eigenschaften des Dibenzoylcystins*. Dibenzoylcystin wurde nach den Angaben von BRENZINGER und GORTNER und HOFFMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2199; C. 1922. I. 1396) dargestellt, aber nach Umkrystallisieren aus verd. A. durch Extraktion mit Bzn. im SOXHLET'schen App. alle Reste von Benzoesäure und Benzoylchlorid entfernt. F. 189° (unkorr.). Dibenzoylcystin, die einfachste bekannte organische Substanz, die mit W. ein Gel bildet (l. c.), ist eine ziemlich starke Säure; ein 0,266%_{ig.}, mit h. W. bereitetes Gel hat $p_H = 3,05$ bei 20°, Dissoziationskonstante $1,49 \times 10^{-3}$. Die Gelstruktur erscheint fibrillär und ziemlich grob. Das Na-Salz der Säure hat keine gelatinierenden Eigenschaften. Säuren setzen die Löslichkeit des Dibenzoylcystins stark herab, lyotropische Salze wie NH_4 -Thiocyanat setzen die wasserbindende Kraft des Gels herab und bewirken schließlich Verflüssigung. Basische Farbstoffe werden von dem Gel adsorbiert und gefällt, saure Farbstoffe diffundieren n., halogenierte Farbstoffe, wie Eosin oder Bengalrot, scheinen mit der S-Gruppe zu reagieren. 10 ccm einer ZSIGMONDY'schen kolloidalen Goldsuspension wurden von 4 ccm einer 0,2% Gellsg. geschützt; die Goldzahl beträgt demnach etwa 10 ähnlich der des Dextrins. *Di-m-nitrobenzoylcystin* hat ähnliche Eigenschaften wie die einfache Verb. Bei Ersatz der elektronegativen, mit dem Amino-N verbundenen Benzoylgruppe durch eine elektropositive oder bei Ersatz der —S—S-Kette durch Gruppen wie —CH₂—CH₂— oder —CH=CH— geht die Gelatinierfähigkeit verloren. Die Gelbildung scheint also abhängig zu sein von der Ggw. einer elektronegativen an Amino-N gebundenen Gruppe, die nicht zu polar sein darf, der Ggw. einer relativ negativen Carboxylgruppe und der elektropositiven —S—S-Gruppe. (Biochemical Journ. 16. 548—55. [20/6.] 1922. Cambridge, ADDENBROOKES Hosp.; Univ.)

ARON.

H. Staudinger und G. Rathsam, *Über Ketenacetale*. (Keten. 40. Mitt.) (39. vgl. STAUDINGER, Helv. chim. Acta 5. 103; C. 1922. III. 1005.) Die Unt. einiger Ketenacetale hat ergeben, daß sie im Vergleich zu den Ketenen beständige Verbb. sind (vgl. auch BIGINELLI, Gazz. chim. ital. 21. 261; REITTER u. WEINDEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3358; C. 1907. II. 893). Ihre Darst. wurde aus Orthoestern durch Alkoholabspaltung beim Erhitzen (Leiten über Ni-Bimsstein bei 250 bis 300°) oder Einw. von P_2O_5 versucht, z. B. aus Orthoessigester die von einfachem Ketenacetal und aus Orthopropionsäureester die des Acetals des Methylketens, jedoch resultierten dabei nur die gewöhnlichen Ester unter Abspaltung von Ä. Da-

gegen gelang die Darst. von Phenylketenacetal, $C_6H_5CH:CO(C_2H_5)_2$ aus dem Orthoester der Phenylessigsäure. Es ist im Vergleich zum Phenylketen recht beständig, polymerisiert sich bei höherem Erhitzen (130°) nur sehr langsam, reagiert mit O fast nicht, ebenso nicht mit Anilin und Phenylhydrazin. Dagegen gibt es mit W. (wogegen sehr empfindlich) Phenylessigester, mit Br Phenylbromessigester. Es lagert



ferner 2 Mol. Diphenylketen an, vielleicht unter B. des Cyclohexanderiv. von nebenstehender Konst. Verss. zur Darst. von Diphenylketenacetal aus Diphenylacetonitril mißlingen infolge der Beständigkeit

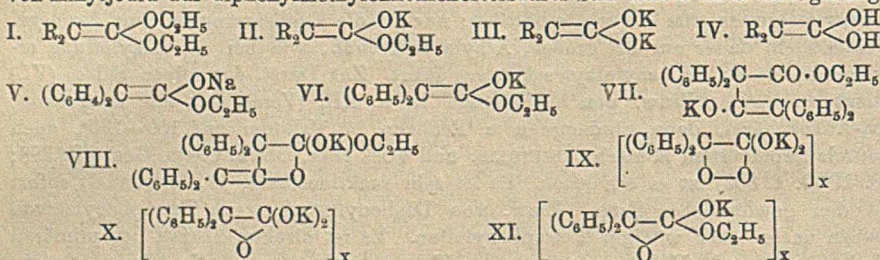
von Diphenylacetiminoäther gegen A. und beim Erhitzen von as. Diphenyldichloräthylen mit trockenem Na-Methylat waren bei komplizierter Rk. nur Diphenylmethan u. Tolan neben CH_3OH isolierbar. Die B. von Tolan wird über Diphenylacetylid: $(C_6H_5)_2C:C <$ als Zwischenprod. erklärt. Bei Verss. zur Darst. von phenylsubstituierten Ketenacetalen aus Iminoäthern und Phenolen trat keine Rk. ein, auch waren arom. substituierte Iminoäther aus Nitrilen, Phenolen und HCl nicht gewinnbar. Iminoäther mit Mercaptan in Rk. zu bringen u. zu Thioketenen zu gelangen, glückte nicht. Bei der Einw. von Diphenylketen auf Orthoester erfolgt in der Regel Anlagerung an das Ketenacetal, so liefert Diphenylketen mit Orthophenylessigester dasselbe Prod. wie mit Phenylketenacetal. Rk. zwischen Diphenylketen und Orthoameisensäureester gibt das Acetal des Diphenylmalonesteraldehyds, $(C_6H_5)_2C(COOC_2H_5)CH(OC_2H_5)_2$. — *Orthophenylessigester*, $C_{14}H_{22}O_3$, aus Phenylacetiminoätherchlorhydrat (vgl. HEITZER und HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3024; C. 1907. II. 683) mit absol. A. Wegen der großen Empfindlichkeit gegen W. ist Eindampfen im Vakuum, Abfiltrieren von Phenylacetamid und Dest. im absol. Vakuum notwendig. Kp._{0.5} 80°. Auch so nie rein, wegen Zers. in Phenylketenacetal, die bei 15—20 mm Druck fast vollständig erfolgt. Mit W. momentan B. von Phenylessigester, Kp._{0.2} 72°. — *Phenylketenacetal*, $C_{12}H_{16}O_3$, aus Orthoester bei Dest. bei 12 mm. Bei Atmosphärendruck daneben Phenylessigester. Kp._{1.2} 136°. Bei 6-std. Erhitzen im Rohr auf 260—270° starker Druck, vermutlich durch B. von Äthylen. Braune Fl. enthält Phenylessigester. Nach Entfernen durch Dest. im Vakuum im Rückstand wenig einer farblosen Verb., F. 136—137°, auch bei Zers. von Orthophenylessigester beobachtet. Autoxydation bei höherer Temp. (100°) gibt hauptsächlich Phenylessigester. — *Verb.* $C_{40}H_{38}O_4$, aus Acetal und Diphenylketen bei 60° in CO_2 -Atmosphäre in 2 Tagen. Aus A. Krystalle, F. 138°. Bei Verseifung B. einer Säure. Auch aus Orthophenylessigester und 3 Mol. Diphenylketen neben Diphenylessigester. — *Diphenylacetiminoätherchlorhydrat*, $C_{16}H_{18}NOCl$, aus Diphenylacetonitril mit A. und HCl. F. 128—130° unter Entw. von ClC_4H_6 und B. von Diphenylessigsäureamid. Gegen W. und A. viel beständiger als andere Prodd., k. A. wirkt sehr langsam. Gab unter verschiedenen Bedingungen nur Diphenylacetamid, Diphenylacetonitril u. Diphenylessigester. — *Diphenylmalonesteraldehydacetal*, $C_{21}H_{26}O_4$, aus Diphenylketen und Orthoameisensäureäthylester im Rohr (60°) in 14 Tagen. F. 58° aus Pae., ll. in organ. Mitteln. Sehr beständig; in kleinen Mengen unverändert destillierbar. Keine Rk. mit alkoh. KOH, auch nicht mit Anilin und Phenylhydrazin beim Erwärmen. Mit w. konz. HCl Verseifung zu Diphenylessigester (bezw. -säure) und $HCOOH$. (Helv. chim. Acta 5. 645—55. 2/10. [12/7.] 1922. Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BENARY.

H. Staudinger und P. Meyer, *Über die Methylenkohlen säurederivate*. 41. Mitt. *Über Ketene*. (40. Mitt. vgl. STAUDINGER und RATHSAM, vorst. Ref.) Sie können in den 3 Reihen I—III als Ester, Estersalze und n. Salze auftreten. Ihre eingehendere Unters. erfolgte zwecks Vergleich mit den entsprechenden Kohlen säurederiv. und Feststellung der Wrkg. von Substituenten auf die Äthylenbindung. Sie sind sehr unbeständig; daraus erklärt sich, daß die Ketene in der Regel nicht

durch Wasserverlust aus Carbonsäuren erhältlich sind, da sie nicht Anhydride dieser Säuren, sondern der Methylenkohlsäurederiv. (IV.) sind (vgl. STAUDINGER, *Helv. chim. Acta* 5. 87; C. 1922. III. 1004). Verbb. entsprechend (I.) sind die *Ketenacetale* (vgl. vorst. Ref.), Methylenkohlsäureesterderiv. (II.) sind die *Enolverbb. von Säureestern*. Diese sind als Salze in Deriv. des Malonesters bekannt, während die freie Säure, da überaus unbeständig, sich sofort in die Carbonylverb. umlagert. Bei gewöhnlichen Estern erfolgt Enolisierung unter Bedingungen wie beim Malonester nicht, ihm ähnlich ist nur der *Diphenylenessigeste*r (WISLICENUS und MOCKER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46. 2772; C. 1913. II. 1804), dessen gelbes Salz als Enol (V.) zu betrachten ist. Ebenso ist mit K-Äthylat in Bzl. aus Diphenylessigeste eine K-Verb. erhältlich; nur ist die Enolisierungstendenz geringer. Sie entsteht daher nur bei großem Äthylatüberschuß, wie bei der Alkylierung erkennbar, die zu Diphenylalkylessigestern führt. Zur Darst. des reinen Salzes (VI.) dient am besten Einw. von Kaliumamid in fl. NH_3 (Vers. fast alle in trockner N_2 -Atmosphäre), dann Eindampfen u. Erhitzen im Vakuum auf 100–120°, auch mittels gepulvertem K nach SCHEIBLER und VOSS (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53. 388; C. 1920. I. 853) ist es erhältlich. Es ist sehr reaktionsfähig, W. verwandelt sofort in den gewöhnlichen Ester. Einw. von Diphenylketen ergab Tetraphenylaceton neben mehr oder weniger Tetraphenylallen. Es ist direkter Zerfall des primären Anlagerungsprod. (VII.) anzunehmen, da Tetraphenylaceton mit Na-Alkoholat nicht das Allen liefert. Die beiden Verbb. entstehen auch bei Einw. von K-Alkoholat auf Diphenylketen in Ä. oder Bzl., wobei methylenkohlsäures Salz mit unverändertem Keten sofort in Rk. tritt. B. des Salzes ist wieder durch Alkylierung nachweisbar. Reindarst. gelang nicht. B. eines Anlagerungsprod. (VIII.) kommt nicht in Frage, da mit Phenylisocyanat, Phenylsenföl und CS_2 keine derartige Rk. eintritt. Einw. von Diphenylketen auf Na-Malonester liefert ebenfalls kein Allen-deriv. (vgl. STAUDINGER, *LIEBIGS Ann.* 358. 91; C. 1907. II. 1700), bei der auf Natriumaceton erfolgt völlige Zers.

Die n. Salze der *Methylenkohlsäure* (III.) sind die bisher unbekanntenen Enolate der Carbonsäuren. Die Tendenz zur B. ist außerordentlich gering. Darst. eines solchen Salzes durch Erhitzen von diphenylessigsäurem und isobuttersäurem Na mit Na-Äthylat bzw. Natriumamid unter Entw. von A. gelang nicht. Nur bei Diphenylenessigsäure erhält man mit Na-Äthylat in Bzl. ein tiefgelbes Salz, das sicher zum Teil aus dem methylenkohlsäuren Salz $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{K}_2$ besteht, da O glatt zu Fluorenon und CO_2 oxydiert. Ein analoges Salz entstand aus phenyl-p-tolylessigsäurem K. Andere Vers. zur Darst. solcher Salze aus Carbonsäuren mißlingen. Dagegen gelingt die Darst. von diphenylkohlsäurem Salz, einem tiefgelben Nd., aus diphenylessigsäurem K mit Kaliumamid oder K in fl. NH_3 und analoger Salze aus Diphenylenessigsäure u. Phenylelessigsäure bzw. ihren K-Salzen; bei Essigsäure, Isobuttersäure und Bernsteinsäure dagegen nicht. Auffallenderweise ist aus malonsäurem K kein Enolderiv. erhältlich, ebenso läßt sich an K-Oxalat in fl. NH_3 K nicht anlagern. Die gelben methylenkohlsäuren Salze sind weit reaktionsfähiger als die kohlsäuren Salze. Feuchtigkeit zers. sofort unter Entfärbung und B. n. Salze. Die Salze sind sehr viel mehr autoxydabel wie die der Methylenkohlsäureester. Einw. von Luft oder O auf diphenylmethylenkohlsäures K liefert unter starker Erwärmung ein explosives, farbloses Peroxyd (IX.), häufig verläuft die Rk. unter Explosion. Es ist bei tiefer Temp. und langsamer Einw. annähernd rein erhältlich. Bei schwachem Erwärmen, bei längerem Stehen oder langsamem Zutritt von Feuchtigkeit (feuchter Ä.) zers. es sich unter mehr oder weniger starker Explosion in Benzophenon und K_2CO_3 . Es entsteht nicht in oder weniger starker Explosion in Benzophenon und K_2CO_3 . Es entsteht nicht in Toluol mit O, vielmehr wird dabei etwas Benzophenon u. hauptsächlich ein nicht rein erhaltenes Monoxyd (X.) gebildet, dessen Zus. aus der B. von Benzilsäure bei

Einw. von Säuren oder Laugen hervorgeht. Das diphenylmethylenkohlenestersaure Salz (V.) nimmt trocken gleichfalls O auf; ein Peroxyd entstand nicht, dagegen Benzophenon u. kohlenestersaures Salz. Verseifung gab mehr oder weniger Benzilsäure, wohl aus dem nicht rein isolierten Monoxyd (XI.) gebildet. B. von Benzilsäure findet ausschließlich bei Autoxydation in Bzl. oder Toluol statt. Das Peroxyd ist vermutlich hochmolekular, entsprechend dem Schema: $-O \cdot C \cdot R_2 - C(OK)_2 - O \cdot C \cdot R_2 \cdot C(OK)_2 -$. — Dafür, daß auch die Monoxyde hochmolekular sind, spricht, daß aus ihnen primär harzige Säuren, vielleicht kondensierte Benzilsäuren, entstehen, die erst bei längerem Kochen mit Säuren oder Laugen Benzilsäure ergeben. Einw. von Alkyljodid auf diphenylmethylenkohlenestersaures Salz liefert unter Anlagerung



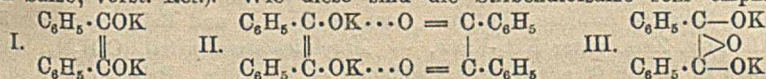
an die C:C-Bindung Diphenylalkylelessigsäure. Mit CH_3J entsteht aus diphenylmethylenkohlenensaurem K diphenylmethylelessigsäures K, mit $(CH_3)_2SO_4$ Diphenylmethylelessigester. Mit letzterem bildet sich kein Diphenylketenacetal, mit ersterem vielleicht in geringer Menge. Hinsichtlich des Alkylierungsverlaufs von Enolverbb. ergibt sich daraus, daß sie nicht aus der Umlagerung von O-Alkylprodd. hervorgegangen sein können, da diese ja die Enolverbb. der Säureester darstellen. Vielmehr lagert sich das Halogenalkyl an die reaktionsfähige Kohlenstoffdoppelbindung an. Die B. von C- oder O-Alkylprodd. bei Alkylierung von Enolaten wird allgemein von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängen, mit der sich das Alkylhaloid bzw. -sulfat an die C:C-Bindung anlagert oder mit dem Metall reagiert. Bei Ag-Salzen ist die B. von O-Alkylderiv. wegen der Affinität von Ag zum Halogen begünstigt.

Ein Vergleich der 3 Gruppen von Verbb. (I—III) lehrt, daß die Reaktionsfähigkeit der C:C-Bindung in den Salzen weit größer als in den Äthern ist, eine Beobachtung allgemeiner Natur (vgl. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2265; C. 1921. III. 1460). Sie ist besonders deutlich beim Vergleich der Phenolsalze mit den freien Phenolen und ihren Äthern. In letzteren ist die Äthylenbindung des Benzolringes relativ träg, in den Salzen sehr reaktionsfähig, so daß Anlagerung von Halogenalkyl auch hier möglich ist. Die Farbe der Salze ist parallel mit der Reaktionsfähigkeit bei den Salzen tiefer als bei den Äthern. Beim Vergleich der Enolate mit den entsprechenden Salzen, die statt der Carbonylgruppe eine Äthylenbindung enthalten, ergibt sich, daß dadurch vielfach der saure Charakter stark beeinträchtigt wird. Nach HANTZSCH sind die Salze organ. Säuren Komplexverbb. Das H-Atom einer OH-Gruppe gewinnt sauren Charakter durch Bindung an ein ungesätt. Atom, und der Komplexcharakter wird um so stärker, je ungesätt. es ist. Die besondere Reaktionsfähigkeit der C:C-Bindung in den Enolaten u. Phenolaten wird so gedeutet, daß hier keine n. Doppelbindung vorliegt, da sie Bestandteil eines Komplexes ist. Damit in Übereinstimmung zeigen alle diese Verbb. ein andersartiges Absorptionsspektrum wie die Äther. — *Diphenyläthylelessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{20}O_2$, mit C_2H_5J aus dem Prod. aus Diphenylketen u. K-Äthylat. $Kp_{0.5}$ 137 bis 140°. — *Diphenylmethylelessigsäuremethylester*, $Kp_{0.5}$ ca. 134°. — *Diphenylmethylelessigsäurephenylester*, $C_{21}H_{18}O_2$, aus K-Phenolat u. Diphenylketen in Ä.-Bzl. Farb

loses Öl, $Kp_{0.3}$ 78—85°. (Helv. chim. Acta 5. 656—78. 2/10. [12/7.] 1922. Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BENARY.

H. Staudinger und A. Binkert, Über Alkalisalze des Benzils und über die Benzilsäureumlagerung. (Vgl. STAUDINGER u. MEYER, vorst. Ref.) Zur Darst. von *Stilbendiolkalium* (I.) wurde die Einw. von K-Amid auf Benzoin geprüft. In fl. NH_3 entsteht dabei eine tiefrote Verb., die das gewünschte Salz enthält. Die Ausbeuten sind aber schlecht, weil fl. NH_3 Benzoin verändert. Leichter ist das Salz durch Addition von K an Benzil erhältlich (vgl. BECKMANN u. PAUL, LIEBIGS Ann. 266. 1; SCHLENK u. THAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2850; NEF, LIEBIGS Ann. 308. 286; C. 91. II. 931; C. 1913. II. 1757; C. 99. II. 933). Die Ergebnisse der Vff. stimmen mit den Ansichten von NEF, überein u. weichen von denen von SCHLENK und THAL ab. Ursprünglich wurde in fl. NH_3 gearbeitet (vgl. SCHLUBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 12; C. 1915. I. 321). Bei Einw. von 1 Mol. K auf 1 Mol. Benzil entsteht eine tief blauviolette Lsg., mit 2 Mol. K sind Lsg. u. Nd. tiefrot. Die Salze sind infolge B. hochschm. N-haltiger Prodd. aus Benzil und fl. NH_3 nicht rein. Annähernd rein gewinnt man sie bei Einw. von gepulvertem K in sd. Bzl. bei Ausschluß von O u. Feuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre unter Schütteln; bei 1 Mol. K entsteht eine tiefblauviolette Lsg. und ein schwarzvioletter Nd. Mit einem weiteren Mol. K eine tiefrote Lsg. und ein dunkelroter Nd. Letzterer ist durch 1 Mol. Benzil wieder in die blaue Verb. überführbar. Das rote Salz ist das Dikaliumsalz (I.). Mit Essigsäureanhydrid liefert es β -*Stilbendioldiacetat* (etwas α -Verb. bei Rk. in fl. NH_3). Benzoylchlorid gab 2 entsprechende *Stilbendibenzoate*, F. 159 u. 187°, Einw. von $(CH_3)_2SO_4$ den *Stilbendioldimethyläther*, aus CH_3OH F. 127°, wahrscheinlich α -Deriv. Mit W. erfolgt B. von Benzoin. — Die blaue Verb., das Metallketylderiv. nach SCHLENK und THAL, ist das Chinhydrin (II.). Einw. von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid bzw. $(CH_3)_2SO_4$ geben neben 1 Mol. Stilbendiolderiv. 1 Mol. Benzil. Auffallend ist die tiefe Farbe des Salzes (I.) im Vergleich zu den farblosen Äthern und Estern (vgl. das Verh. der methylenkohlen-sauren Salze; vorst. Ref.). Wie diese sind die Stilbendiolsalze sehr empfindlich



gegen O. Bei Einw. auf das feste Salz entsteht hauptsächlich K-Benzoat, das durch Zers. des nicht isolierten Peroxyds gebildet sein muß, daneben ca. 20 bis 30% Benzilsäure. Beim Zuleiten von O oder Luft bei Ggw. von viel w. Bzl. (80°), gewinnt man ca. 50% Benzilsäure und nur 30—40% Benzoessäure. Demnach wird auch hier in der Wärme die B. von Monoxyd, dessen B. die von Benzilsäure entstammt, begünstigt, während kein Peroxyd bzw. dessen Zers.-Prod. entsteht. — Im Hinblick auf die B. von Benzilsäure bei der Autoxydation des Dikaliumstilbendiols erklärt sich die Benzilsäureumlagerung so, daß bei Einw. von Alkali auf Benzil primär Anlagerung zu einem Pinakonderiv. erfolgt. Die Umlagerung wäre somit ein Spezialfall der Pinakolinumlagerung. Zweifelhaft ist dabei, ob aus dem Pinakonderiv. primär ein Äthylenoxydderiv. entsteht und dieses sich umlagert, oder ob das sich bei der Autoxydation bildende Äthylenoxydderiv. (III.) mit W. in die pinakonartige Verb. übergeht. (Helv. chim. Acta 5. 703—10. 2/10. [17/8.] 1922. Zürich, Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

Otto Diels, Hugo Gärtner und Richard Kaack, Über Versuche zur Darstellung des Carbonylcyanids und eine Methode zur Gewinnung ungesättigter Aminosäuren. Vff. versuchten, durch Ozonisierung geeigneter Deriv. des Malonitrils monomeres Carbonylcyanid zu erhalten. Ozonisation von Oxymethylen-malonitril, aus dem nach der Gleichung:



das gesuchte Nitril hätte entstehen sollen, führte nur in einem Falle zu einer winzigen Substanzmenge, deren Eigenschaften mit denen der gesuchten Verb. hätten in Einklang stehen können. — Durch Ozonisieren von Äthoxymethylencyanessigester wurden Blausäure und Oxalsäure als Spaltprodd. des Nitrils der Mesoxalestersäure, $\text{CN}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, erhalten; die Benzalverb. des Malonitrils war gegen O_3 sehr widerstandsfähig. Aus Malonitril und Acetaldehyd erhielten Vf. dagegen zwei Verb.: *Äthylidenbimalonitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$, und *1,3-Dimethylcyclobutan-2,2,4,4-tetranitril*, $(\text{CN})_2\text{C}:[\text{CH}(\text{CH}_3)]_2\cdot\text{C}\cdot(\text{CN})_2$. Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Malonitril entstehen anscheinend auch mehrere Verb., von denen bisher nur *Methylenbimalonitril*, $(\text{CN})_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})_2$, identifiziert werden konnte. — Einw. von Ammoniak und Aminen auf die Oxymethylenverb. des Malonitrils und Cyanessigesters führt zu Kondensationsprodd., die bei der Verseifung neben der Umsetzung der Ester- und Nitrilgruppe auch noch CO_2 abspalten unter B. ungesätt. Aminosäuren.

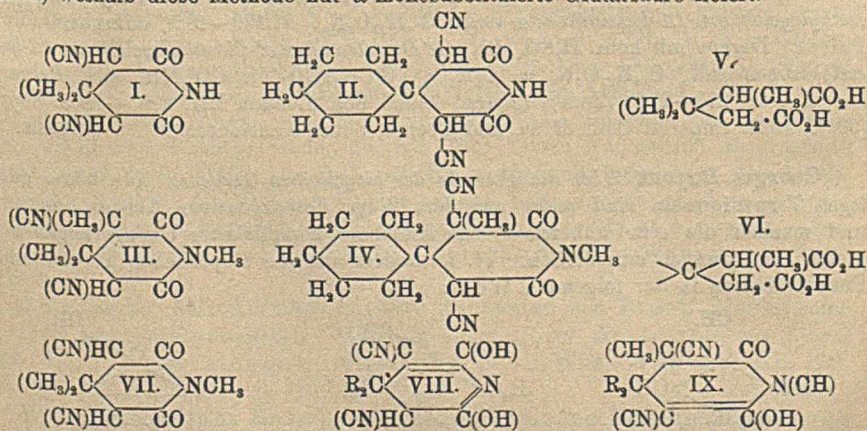
Experimentelles. *Äthoxymethylenmalonitril*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2$, aus Malonitril, Orthoameisensäureäthylester und Essigsäureanhydrid (7 Stdn. unter Rückfluß) glänzende, spröde Krystalle, F. 65–66°, Sintern bei 62°, ll. in h. Bzl., Ä. und A., in k. Aceton und Essigester; erzeugt auf der Haut starke Entzündungen, reizt die Nasen- und Rachenschleimhäute. — *Oxymethylenmalonitril*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{ON}_2$, aus vorigem in sd. W. (Lsg. riecht deutlich nach Ameisensäureäthylester), aus sd. Essigester, F. 135°, Zerz. unter Gasentw. und Braunfärbung, ll. in k. W., A. und Ä., l. in h. Essigester; wss. Lsg. mit FeCl_3 blutrot. *Salzsaures Salz*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{ON}_2\text{Cl}$, Rohprod. aus Acetonitril, F. 121° (starke Zerz.). — *Aminomethylenmalonitril*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$, aus Äthoxymethylenmalonitril mit NH_4OH , gelb, F. 146°. — Einw. von Ozon auf Äthoxymethylenmalonitril bei verschiedensten Temp. und Konz. in Eg. führte zu keinem eindeutigen Resultat; Ozonisierung des Äthoxymethylencyanessigesters ergab schließlich Blausäure und Oxalsäure. — *1,3-Dimethylcyclobutan-2,2,4,4-tetranitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4$, aus 5 g Malonitril und 4 g Acetaldehyd bei 0° + Piperidin, aus sd. A. + Eg. Nadeln, F. 184–85°, ll. in w. Acetonitril, Eg. und Essigester; wl. in sd. A., hieraus beim Erkalten farblose Blättchen, swl. in W., Ä. und Bzl., beim Erwärmen mit Alkalilsg. Zerz. unter NH_3 -Entw. — *Äthylidenbimalonitril*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$, aus 1 g Malonitril in A. bei 0° mit 0,4 g Acetaldehyd + Piperidin, Prismen aus sd. Bzl. und Acetonitril, F. 113–114°, ll. in k. A., Acetonitril und Eg., swl. in k. Bzl., beim Erwärmen mit W. Geruch nach Acetaldehyd. — *Methylenbimalonitril*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4$, aus sd. Acetonitril und Bzl. säulenförmige Prismen, F. 136–137°, ll. in k. Acetonitril, Eg. und Essigester, wl. in A., Bzl. und Ä. Mit sd. W. entstehen spindelförmige Krystalle ohne F., färben sich gegen 130° dunkel, sind bei 192–193° geschmolzen. — *Benzylaminomethylencyanessigsäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Äthoxymethylencyanessigester und Benzylamin, weiße Krystalle, l. in sd. A., F. 103–104°. Daraus durch Na in A. *β-Benzylaminoacrylsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl, Kp.₁₂ 105–106°, aus sd. Acetonitril weiße Blättchen, F. 97–98°, sublimieren beim Erhitzen im Vakuum, l. in allen Lösungsm., mit AgNO_3 ein Silbersalz, mit Bromwasser ein Additionsprodd. bildend. — *β-Anilinoacrylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, aus Anilinomethylencyanessigester, F. 156°. — *Hydrazinomethylencyanessigsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus Äthoxymethylencyanessigester mit Hydrazinhydrat, aus sd. A. weiße Nadeln, F. 96–97°, bildet beim Lösen in w. Aceton und Versetzen mit W. ein Kondensationsprod. mit Aceton, Verb. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Rhomboeder aus A., F. 78–79°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3439–48. 11/11. [7/10.] 1922. Kiel, Chem. Inst.) HABERL.

Herbert L. Haller, *Die Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure*. (Vgl. PHILLIPS, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 759; C. 1921. III. 1201.) Vf. untersucht quantitativ die Rk. von Anthranilsäure mit Chloressigsäure zwecks Darst. von

Phenylglycin-o-carbonsäure in bezug auf Konz. der reagierenden Verbb. in W., Reaktionszeit, Verhältnis der Anthranil- zur Chloressigsäure, Kondensationsmittel, Temp. und legt seine Ergebnisse in Tabellen und Kurven nieder. Die besten Ausbeuten — bis ca. 85,5% — wurden erzielt unter Verwendung von 2 Mol. Anthranilsäure und 2,33 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. Chloressigsäure, 25 g Anthranilsäure in 200 ccm W., 90° und 1 std. Reaktionsdauer. K_2CO_3 und Na_2CO_3 wirken als Kondensationsmittel gleich stark und anscheinend besser als die Hydroxyde, da sie die $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ langsamer hydrolysieren. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1040—44. Nov. 1922. Washington [D. C.], Bureau of Chem., Color Lab.) BEHRLE.

Sven Bodfors, *Bemerkung zu der Abhandlung der Herren K. Hugo Bauer und Fritz Werner: „Über die Kondensation von α -Halogenketonen mit Aldehyden.“* Vf. weist darauf hin, daß er das von BAUER und WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2494; C. 1923. I. 193) bearbeitete Thema bereits früher behandelt hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 143; C. 1919. I. 283); die Rk. führte zur B. von Dihalogenchalkonen. Der Reaktionsverlauf der Einw. von Pyridin auf ein Dihalogenchalkon ist vom Vf. ebenfalls schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2805; C. 1917. I. 217) festgestellt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3581. 11/11. [9/10.] 1922. Drontheim, Physikal.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HABERLAND.

George Armand Robert Kon und Jocelyn Field Thorpe, *Eine Methode zur Darstellung von α, β, β -trialkylierten Glutarsäuren.* α -monosubstituierte Glutarsäuren werden leicht und in fast theoret. Ausbeute aus Verbb. wie I. und II. erhalten, indem diese mit CH_3J oder $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in Ggw. eines Überschusses an NaOCH_3 in *C, N*-Dimethylderiv. (III. und IV.) übergeführt und letztere z. B. zu α, β, β -Trimethylglutarsäure (V.), bezw. α -Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure (VI.) hydrolysiert werden. Die Konst. von III. ist dadurch bewiesen, daß es durch Methylieren von VII. mit CH_3J oder $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ entsteht. Aus dem Umstand, daß GUARESCHI (Atti R. Accad. Sci. Torino [II.] 50. 235; C. 1901. I. 577) Dienoldicyanimide beim Alkylieren ihre saure Natur nicht verlieren, erkennen ihnen Vf. Formel VIII. zu und dem dialkylierten Prod. Formel IX., in der das letzte bewegliche H-Atom des tautomeren Systems durch gewöhnliche Alkylierungsmittel nicht ersetzt werden kann, weshalb diese Methode nur α -monosubstituierte Glutarsäure liefert.



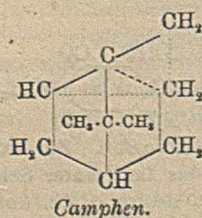
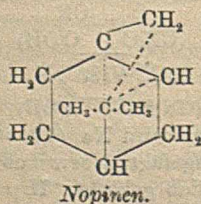
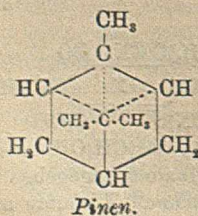
Versuche. Zur Alkylierung wird Na (1,2 oder 3 Mol.) in CH_3OH oder A. gel., das Imid unter Schütteln zugefügt, Überschuß an Alkylhaloid zugegeben und bis zu neutraler Rk. unter Rückfluß gekocht. II. reagierte schnell, I. mußte meist über Nacht stehen. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ arbeitet befriedigend bei Verwendung von 3 Mol. NaOCH_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ reagiert nicht. — α, α' -Dicyan- α, β, β -trimethylglutarsäure-N-me-

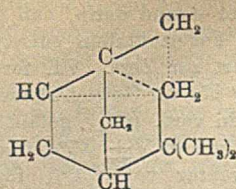
thyl- ω -imid, $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (III). Aus I., bezw. VIII. Aus CH_3OH seidene Nadeln, F. 143—144°, bei der Methylierung mit $(CH_3)_2SO_4$. Ausbeute fast theoret.; mit CH_3J entstehen hexagonale Prismen, F. ca. 1° höher, Ausbeute 60%, Mischschmp. 143 bis 144°. Die Nadelform ist mehr l., die beiden Formen ließen sich durch Impfen der Lsgg. nicht ineinander überführen, die Nadelform ergab aber beim Behandeln mit $CH_3J + NaOCH_3$ die andere Form. Hydrolyse beider Formen liefert α, β, β -Trimethylglutarsäure (V.), aus Bzl. und PAe. rhombische Krystalle, F. 87—88°. — α, α' -Dicyan- β, β -dimethyl- α -äthylglutarsäure- ω -imid, $C_{11}H_{13}O_2N_3$. Aus I. mit C_2H_5Br . Aus A. hexagonale Platten, F. 207—208°. Ergibt mit C_2H_5Br in sd. C_2H_5ONa -Lsg. (18 Stdn.) das α, α' -Dicyan- β, β -dimethyl- α -äthylglutarsäure-N-äthyl- ω -imid, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, aus A. rhombische Platten, F. 113—114°. Durch Hydrolyse beider entsteht α -Äthyl- β, β -dimethylglutarsäure, $C_9H_{16}O_4$, aus Bzl. + PAe. rhombische Prismen, F. 112 bis 113°. Das Anhydrid ist ölig, das *Semianilid*, $C_{15}H_{21}O_3N$, aus verd. A. Nadeln, F. 136°.

Monomethylierung von II. mit 1 Mol. $NaOCH_3$ und CH_3J ergab neben der Dimethylverb. das *N-Methylderiv.*, Nadeln, F. 175—176° (vgl. SQUINTANI, Atti R. Accad. Sci. Torino 48. 675), dessen Hydrolyse Cyclohexan-1,1-diessigsäure liefert. — α, α' -Dicyan- α -methylcyclohexan-1,1-diessigsäure-N-methyl- ω -imid, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, aus CH_3OH oder A. Nadeln, F. 166°. Fast theoret. Ausbeute mit Überschub an alkoh. $NaOCH_3$ und CH_3J . Daneben entsteht eine Verb. $C_{13}H_{23}ON_2$, aus A. Nadeln, F. 212°, von unbekannter Konst. — α -Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $C_{11}H_{18}O_4$. Aus verd. A. oder Bzl. + PAe. hexagonale Prismen, F. 144—145°. *Anhydrid*, $C_{11}H_{16}O_3$, aus PAe. Nadeln, F. 62°. — *Monoäthylierung* führt zum α, α' -Dicyan- α -äthylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, aus A. Platten, F. 226—228° (unscharf) u. einem Nebenprod. F. 205°. Weitere Äthylierung ergibt das *N-Äthyl- ω -imid*, $C_{16}H_{21}O_2N_3$, aus A. seidene Nadeln, F. 163,5°. — α -Äthylcyclohexan-1,1-diessigsäure, $C_{13}H_{20}O_4$, aus verd. A. Prismen, F. 187°, fast unl. in Bzl.

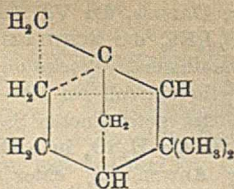
Kondensation von Cyclohexanon u. α -Cyanpropionsäureäthylester führt zu einer Verb. $C_{15}H_{20}ON_2$, aus Eg. Prismen, F. 249°, auch aus A. umkrystallisierbar, von ungeklärter Konst. Nach deren Abfiltrieren, Verdünnen und Ansäuern der Lsg. schieden sich meist in einigen Tagen wenig Krystalle ab von α, α' -Dicyan- α, α' -dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{14}H_{17}O_2N_3$, F. 180—182°, mikrokristallin. Pulver. Daraus mit konz. H_2SO_4 das α, α' -Dicarbonyl- α, α' -dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure- ω -imid, $C_{14}H_{21}O_4N_3 = C_6H_{10} : C[C(CH_3)(CO \cdot NH_2)CO]_2NH$, swl. Pulver, aus Eg., F. 270—271° (Zers.) (Journ. Chem. Soc. London 121. 1795—1803. Sept. [20/7.] 1922. Imperial Coll. of Sc. and Techn., South Kensington.) BEHRLE.

Georges Dupont, Über die Formeln der bicyclischen Terpene. Die heute gültigen Terpenformeln sind meist auf dem Wege des oxydativen Abbaus ermittelt und machen die sehr unbefriedigende Annahme komplizierter Umlagerungen bei vielen Umsetzungen erforderlich. Vf. formuliert nun die bicyclischen Terpene mit Partialvalenzen in der folgenden Weise:

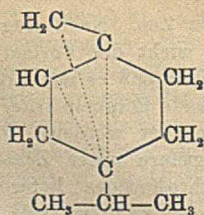




Fenchon I.



Fenchon II.



Sabinen.

Er sucht zu zeigen, daß sich mit diesen Formeln alle bekannten Rkk. befriedigend erklären lassen. Die Möglichkeit einer Verifikation dieser Formeln besteht darin, daß sie z. B. für Nopinen teilweise andere Umwandlungsprodd. als für α -Pinen voraussehen lassen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 897–909. Sept. [29/4.] 1922.)

RICHTER.

P. P. Budnikow und E. A. Schilow, *Über die Einwirkung von Schwefel und einigen Schwefelverbindungen auf Terpene*. Bei mehrstd. Kochen von Pinen oder russischem Terpeninöl (Fraktion 170–175°, aus Limonen und Silvestren bestehend) mit S entstehen unter starker Verharzung und Entw. von wenig H_2S rotbraune, in vielen Lösungsm. l. Öle, deren S-Gehalt mit dem Kp. steigt. Mit $HgCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$, AsJ_3 und Bleiacetat bilden sich wl., unbeständige Ndd. Durch Einw. von CH_3J auf das Reaktionsprodd. erhält man *Methylterpensulfoniumjodid*, $C_{10}H_{16}S$, CH_3J . Krystalle, F. ca. 121°, l. in A., daraus durch Ä. fällbar; ll. in W., die Lsg. zers. sich langsam beim Kochen und leitet den elektrischen Strom gut. Mit $AgNO_3$ fällt AgJ . Mit feuchtem Ag_2O entsteht eine starke Base, die Schwermetalle fällt, NH_3 aus NH_4 -Salzen austreibt und sich beim Kochen mit W. unter B. eines mit W. leicht flüchtigen Öles zers. Der ionogenen Bindung des Anions zufolge muß der S

im Terpenmonosulfid mit zwei verschiedenen C-Atomen verbunden sein (vgl. nebenstehende Formel). — *Verb.*

$C_{10}H_{16}S$, CH_3J , HgJ_2 . Aus dem Sulfoniumjodid u. HgJ_2 in Aceton; Fällung mit Ä. Hellgelbe, mkr. Prismen. Unl. in W., zll. in Aceton, H_2S fällt nur wenig HgS . — *Verb.*

$C_{10}H_{16}S$, CH_3J , $2HgJ_2$. Citronengelbe, mkr. Prismen. Zers. bei ca. 100°. Unl. in W., wl. in A., Chlf., Ä., ll. in Aceton.

Wird durch wss. KJ unter B. eines hellgelben Nd. zers. —

Verb. $C_{10}H_{16}S$, CH_3J , AsJ_3 . Dunkelorange Krystalle, l. in Aceton, A., W. Oxydiert sich an der Luft zu As_2O_3 . — Durch Schwefelung von Terpenen bei Wasserbadtemp. erhält man S-haltige Prodd., die mit CH_3J keinen Nd. geben. Beförderung der Rk. durch $AlCl_3$, $HgCl_2$ und HgJ_2 bei 120° wurde nicht beobachtet. Mit Alkalipolysulfiden wurden bei 120° gute Erfolge erzielt. Eine erheblich größere Ausbeute an Methylterpensulfoniumjodid erhält man mit S_2Cl_2 , das stürmisch reagiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3848–53. 9/12. [9/10.] 1922. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechnikum.)

RICHTER.

Alois Zinke, Alfred Friedrich, Otto Johannsen und Rudolf Richter, *Zur Kenntnis von Harzbestandteilen VIII. Mitteilung. Über die Amyrine aus Elemiharz. II. Über das α -Amyrin*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 439–45. [3/11.* 1921.] — C. 1922. III. 726.)

PFLÜCKE.

Alois Zinke, Franz Hanselmayer und Wilhelmine Ehmer, *Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. IX. Mitteilung. Notiz über den Abbau der d-Siarsesinolsäure und des Lubanölbenzoats*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 447 bis 452. [3/11.* 1921.] — C. 1922. III. 727.)

PFLÜCKE.

M. Gomberg und D. L. Tabern, *Die Zusammensetzung von Erythrosin*. Das Erythrosin des Handels, das Na-Salz des Tetraäthylfluoresceins, schwankt sehr in

seiner Zus. Nach eingehenden Unterss. der Vf. liegt der Grund darin, daß seine Zus. nicht der Formel $C_{10}H_8O_5J_2Na_2$ der SCHULTZschen Farbstoffafeln entspricht, sondern daß es mit $1H_2O$ krystallisiert. Trocknung führt zur Zers. Vf. fordern folgende Reinheitskriterien: Erythrosin soll bei $120-125^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Lsg. des getrockneten Salzes in verd. NH_3 , gefällt mit Essigsäure unter Zusatz von wenig H_2SO_4 in h. Lsg., soll $93,5 \pm 0,5\%$ trockne Erythrosinsäure liefern unter Anwendung einer Korrektur von $0,4\%$ für je 100 cem Fl. Die freie Säure soll an A. kein J abgeben und getrocknet $60,75\%$ J enthalten. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1115-17. Dez. [8/5.] 1922. Ann Arbor [Mich.], Univ.) GRIMME.

Alvin S. Wheeler und B. Naiman, *Oxynaphthochinonstudien. V. Derivate des 2-Brom-5-oxy-1,4-naphthochinons (Monobromjuglons)*. (IV. vgl. WHEELER und ANDREWS, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2582; C. 1922. III. 370.) 2-Brom-5-oxy-1,4-naphthochinon (2-Bromjuglon), $C_{10}H_7O_2(OH)Br$. Die Darst. von WHEELER und SCOTT (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 833; C. 1919. III. 607) wird verbessert. 5 g reines Juglon in 50 cem Eg. + 1,5 cem Br werden nach 15 Min. Schütteln in viel k. W. unter Rühren gegossen. Das sich rötlichgelb ausscheidende Dibromid wird nicht ganz vom Eg. freigewaschen und in 15 cem A. 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Es resultierten 6,1 g Bromjuglon, F. 164° statt 166° der reinen Verb. Behandlung des Bromjuglons mit K_2CO_3 bezw. HNO_3 (180°) ergab keine definierten Prodd. — 2-Brom-5-benzoyloxy-1,4-naphthochinon, $C_{17}H_9O_4Br$, citronengelbe Nadeln, aus Bzl. F. 222° , wl. in A., ll. in Aceton. — 2-Chlor-5-oxy-1,4-naphthochinon (2-Chlorjuglon), $C_{10}H_7O_2Cl$. Aus dem 2-Bromderiv. mit HCl in A. Bräunliche Nadeln, aus A. F. 164° . — 2-Chlor-5-benzoyloxy-1,4-naphthochinon, $C_{17}H_9O_4Cl$. Citronengelbe Nadeln, aus Bzl. F. 222° . — 2,3-Dibrom-5-oxy-1,4-naphthochinon (2,3-Dibromjuglon), $C_{10}H_6O_2Br_2$. Aus 2-Bromjuglon mit 2 Mol. Br in Eg. Goldbronze-farbene Nadeln aus CCl_4 F. 169° . — 2,3-Dibrom-5-acetyloxy-1,4-naphthochinon, $C_{12}H_8O_4Br_2$, gelbliche Nadeln. Aus A. oder Eg. F. 172° . — 2,3-Dichlor-5-oxy-1,4-naphthochinon (2,3-Dichlorjuglon), $C_{10}H_6O_2Cl_2$. Aus Dibromjuglon mit HCl in A. Goldbraune Nadeln aus A., F. 153° . — Einw. von NaOH auf Dibromjuglon ergibt ein Monobromäoxy-naphthochinon, $C_{10}H_7O_2(OH)_2Br$, rote Nadeln aus A. + etwas W., F. 192° , werden bräunlichgelb bei ca. 80° . Sil. in Ä., l. in A. und Chlf. Die Anhydroverb. besteht aus gelben Nadeln. — Die Stellung des zweiten Br-Atoms des Dibromjuglons ist in 3 — also in ortho zum schon vorhandenen — angenommen, da es keine paraständige Stelle gibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2331-34. Okt. [10/7.] 1922. Chapel Hill [North Carolina], Univ. of North Carolina.) BEHRLE.

Karl Stosius, *Über die Kondensation von 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 mit n-Opiansäuremethylester*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien IIb. 130. 501-5. [1/12.*] 1921.) — C. 1922. III. 1045.) PFLÜCKE.

B. Scholl, *Präparative Aufzeichnungen aus der Naphthalinreihe* (nach Verss. von Christian Seer und Richard Weitzenböck). (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 405-9. [13/10.*] 1921.) — C. 1922. III. 720.) PFLÜCKE.

H. G. Derr, *Beiträge zur Kenntnis der räumlichen Struktur von Ringsystemen* Nach einer längeren histor. Einleitung schildert Vf. die Borsäure- und die Acetonmethode, welche beide gestatten, auf die räumliche Anordnung der OH-Gruppen des reagierenden Diols Schlüsse zu ziehen. Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, aus dem Vergleich der Reaktionsfähigkeit der cis- und trans-Diole von Cyclo-methylenen mit Aceton und Borsäure, die räumliche Struktur der Kohlenstoffringe zu erschließen. Cyclopentandiole können einen ebenen Kohlenstoffring bilden; wie an einem räumlichen Modell gezeigt wird, ist die cis-Form sehr geeignet zur B. von Aceton- und Borsäureverb. die trans-Form äußerst ungeeignet. Für Cyclo-

hexandiole lassen sich eine a. und eine (4 u. 2 bzw. 3 u. 3 C-Atome in 2 Ebenen) s. Ringanordnung voraussehen. Für die beiden Cyclohexanorthodiole wird eine a. Lage der 6 C-Atome wahrscheinlich gemacht, nur die a. bewegliche Ringanordnung des cis-Orthodiols ermöglicht die B. einer Acetonverb., während die trans-Form mit Aceton nicht reagiert, und die angegebene Anordnung der cis-Form macht auch eine s. Stellung möglich, wonach diese Form wohl stets als rac. auftreten wird, während die trans-Form opt. spaltbar ist. Im Anschluß an die Diskussion der Art des Gleichgewichts der beiden isomeren Formen cis und trans geht Vf. auf die Theorie der „dynam. Isomerie“ von SMITS näher ein.

Bei den *Orthodiolen des Tetrahydronaphthalins* liegen die Verhältnisse so kompliziert, daß ohne weitere Experimente bindende Schlüsse auf die räumliche Struktur dieser Systeme nicht möglich erscheinen, während sich bei den *Orthocycloheptandiolen* mit Sicherheit feststellen läßt, daß jedes der beiden Isomeren eine andere Verb. mit Aceton bildet. Es wird hierauf eine allgemeine Methode angegeben, nach der man die Acetonverb. mit Hilfe von trockenem HCl herstellen kann; in einer Tabelle sind die Konstanten von 7 derartigen Verb. angegeben. Weiter wird eine Darstellungsart für die inneren Oxyde ungesätt. KW-stoffe angeführt, die darin besteht, daß in CHCl_3 gel. und zu *Peroxybenzoesäure* ebenfalls in CHCl_3 zugegeben wird. Durch wiederholtes Titrieren kontrolliert man den Fortgang der Rk. und erhält nach Beendigung der Oxydation und Entfernung der entstandenen Benzoesäure und des Chlf. die theoret. Ausbeute an Oxyd.

Vf. hat ferner die Trennung des *trans-Cyclohexandiols* in seine opt. Antipoden mit Hilfe von Veresterung mit H_2SO_4 , Darst. des Strychninsalzes über das in W. ll. Ba-Salz und fraktionierte Krystallisation der Strychninsalze durchgeführt. Aus den getrennten akt. Strychninsalzen läßt sich mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wieder das Ba-Salz, daraus mit H_2SO_4 der Ester und aus diesem durch Verseifung das reine akt. Diol gewinnen. — Vf. berichtet dann über seine Erfahrungen bei der Darst. der 4 *Tetrahydronaphthalindiole* und verbessert die Darst. der 1,2- und 1,4-*Dihydronaphthaline* nach BAMBERGER und LODTER (LIEBIGS Ann. 288. 116). Die in der Arbeit von BÖESEKEN u. DEX (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 529; C. 1922. III. 550) gegebene Darst. der beiden 1,2-*Cycloheptandiole* wird ergänzt. *cis-Cycloheptandiol*, F. 46° all. im W. u. Chlf. Am Schluß beschreibt Vf. noch einen heizbaren Mikroskopiertisch, zum Studium des Polymorphismus, der mit Hilfe eines Widerstandskörpers geheizt wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 312—42. 15/5. [28/3.] 1922.) MARK.

Arnold Stevenson und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung von Tetrahydronaphthalinderivaten aus γ -Phenylfettsäuren*. Teil II. (I. vgl. KON u. STEVENSON, Journ. Chem. Soc. London 119. 87; C. 1921. III. 107.) Die Ausbeute des aus Phenylacetaldehyd u. Cyanacetamid entstehenden α, α' -Dicyan- β -benzylglutarsäurediamids wurde auf 10% verbessert und festgestellt, daß das Hauptprod. der Rk. das α -Cyan- γ -phenylcrotonsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, ist. Durch Hydrolyse des ersteren Diamids mit konz. HCl oder verd. H_2SO_4 entstand β -Benzylglutarsäure (I), die mit konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp., vermutlich über das gemischte Anhydrid mit H_2SO_4 , das Tetrahydronaphthalinderiv. II. gab, dessen Konst. aus der B. eines Semicarbazons u. von Phthalsäure bei der Oxydation mit KMnO_4



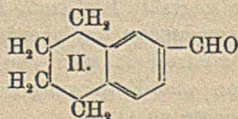
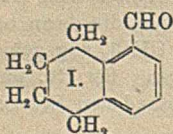
hervorging. Mit W. auf 180° erhitzt bleibt I. unverändert, mit Acetylchlorid verliert es W. unter B. des Anhydrids. II. liefert mit KMnO_4 nicht die entsprechende 1-Oxytetrahydronaphthyl-3-essigsäure wie das Methylderiv. (KON, STEVENSON und

THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 652; C. 1922. III. 1084), sondern einen Teer.

Versuche. α, α' -Dicyan- β -benzylglutarsäurediamid. Zur Erhöhung der Ausbeute verhindert man die Polymerisation des Phenylacetaldehyds, indem man ihn frisch dargestellt auf einmal in das ca. doppelte Gewicht absol. A. gibt und dann Piperidin als Kondensationsmittel nimmt. F. 249° (Zers.). — α -Cyan- γ -phenylcarbonsäure, $C_{11}H_{13}ON_3$, aus dem Filtrat in Nadeln, aus A. F. 207° nach Erweichen bei 202°. — β -Benzylglutarsäure (I). Prismen aus Bzl. und PAc., F. 101°. — α -1-Ketotetrahydronaphthalin-3-essigsäure, $C_{12}H_{14}O_3$ (II). Über das Semicarbazon, $C_{13}H_{15}O_3N_3$ (F. 238°, swl. in A.), gereinigt. Aus Bzl. Prismen, Sintern bei 109°, F. 110–111°. Aus dem NH_4 -Salz entstehen leicht die Schwermetallsalze, Ca-Salz ein gelatinöser Nd. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1717–22. Sept. [4/7.] 1922. Imperial Coll. of Sc. and Techn., South Kensington.)

BEHRLE.

Karl Fleischer und Gregor Feldmeier, Über die *ar*-Aldehyde des Tetrahydronaphthalins. Vff. haben aus *ar*-1-, bzw. *ar*-2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin mit Chromylchlorid nach der ETARDSchen Rk. folgende beide Aldehyde dargestellt: *ar*-Tetrahydronaphthalin-1-aldehyd, $C_{11}H_{14}O$ (I), Kp.₁₈ 135°. — Disulfitverb., weiße Blättchen. — *ar*-Tetrahydronaphthalin-2-aldehyd, $C_{11}H_{14}O$ (II), Kp.₁₄



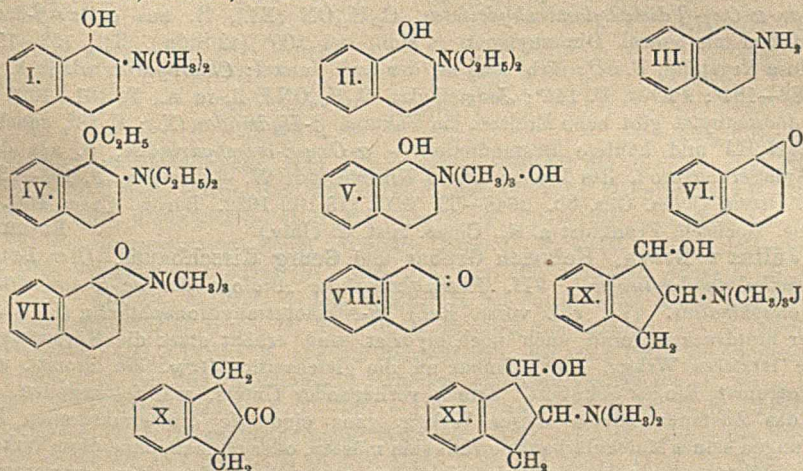
150–155°, der Geruch erinnert an Pfefferminze. — Disulfitverb., kristallinisch. — Semicarbazon, $C_{12}H_{15}ON_3$. Nadeln aus A., F. 221–223°. Andere Kondensationsprodd. konnten nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3290–93. 14/10. [22/8.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ. Hann.-Münden, Forstl. Hochschule.)

POSNER.

Julius von Braun, Otto Braunsdorf und Georg Kirschbaum, Über Benzopolymethylenverbindungen. VI. Oxybasen und β -Ketone der Tetralin- und Hydrindereihe. (V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1710; C. 1922. III. 554.) Im Gegensatz zum α - β -Tetralylamin (III) und seinen Alkylderivv. erwiesen sich nach POHL die Verb. I. und II. als verhältnismäßig ganz ungiftige Stoffe, die nicht wie III. temperaturerhöhend, sondern temperaturherabsetzend wirken; nach Einführung z. B. des β -Oxyäthylamino-, Benzylamino-, Piperidino-, Nortropylrestes oder bei nicht substituierter NH_2 -Gruppe wurde dasselbe physiolog. Bild erhalten. Die sich von alkoxylierten Grundsubstanzen ableitenden Basen (z. B. IV.) dagegen erwiesen sich als giftig und bis auf die Temperatursteigerung mit III. analog. Vff. glauben, daß diese Verschiedenheiten nur in der Alkylierung des Hydroxyls ihren Grund haben. Die β -Ständigkeit des N in II., III. etc. konnte durch die relative Haftfestigkeit bei Einw. von Bromcyan nachgewiesen werden. — Während quartäre Hydroxyde der Alkamine, z. B. V. beim therm. Zerfall das Tetralinoxid VI., vielleicht über das Zwischenglied VII. gibt, liefert das dem Hydroxyd V. entsprechende Jodid ein Keton VIII. — Die analoge Hydrindenverb. IX. ist erst nach extremen Bedingungen zu einem analogen Zerfall durch B. von X. befähigt. — Die Verb. XI. ist im Gegensatz zu I. pharmakolog. indifferent; das Hineinfedchten einer weiteren CH_2 -Gruppe in den Hydrindenring ist also von sehr großem Einfluß.

α -Atoxy- β -dimethylaminoverb., $C_{14}H_{21}ON = C_{10}H_{10}(O \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$, schwach gelbliche Fl., Kp.₁₃ 152°, riecht schwach bas.; Pikrat, F. 199°, wl. in A.; Jodmethylat, $C_{15}H_{24}ONJ$, F. 166°, ll. in A. Erleidet beim Schmelzen keine dem Jodid aus V. analoge Veränderung; läßt sich stundenlang mit verd. H_2SO_4 ohne Veränderung erwärmen; beim Dest. tritt schwacher Dimethylamingeruch auf; letzterer in größerem Umfange bei folgenden 2 Verb. — α -Atoxy- β -piperidinotetralin,

$C_{17}H_{25}ON$, Kp_{10} 170—172°; fast farb- u. geruchlos. — α -*Allyloxy- β -diäthylamino-tetralin*, Kp_{10} 165°. — *ac- α -Aminotetralin*, B. aus dem α -Tetralonoxim mit Na u. A. Gibt (3 Mol.) mit 1 Mol. 1,5-Dibrompentan in A. bei Siedetemp. *ac- α -Piperidinotetralin*, $C_{15}H_{21}N$, Kp_{17} 174—176°, farblos, kaum l. in W.; *Pikrat*, dunkelgelbe Nadelchen, aus A., F. 145—146°, sintert von 140° ab. Gibt mit Bromcyan in Chlf. bei Wasserbadtemp. das Bromhydrat der Ausgangsbasis und nach Verseifen mit 20%ig. H_2SO_4 und Alkalischemachen ein Gemenge von Δ^1 -*Dialin* und Piperidin. Letzteres entsprach 35% des angewandten Piperidins oder mit Rücksicht auf die 50% des zurückgewonnenen Bromhydrats fast $\frac{3}{4}$ der mit Bromcyan umgesetzten Menge. — *ac- β -Piperidinotetralin*, $C_{15}H_{21}N$, B. aus *ac- β -Aminotetralin* und α,ϵ -Dibrompentan; Kp_{18} 186—187°; *Chlorhydrat*, F. 230—231°; *Bromhydrat*, F. 233—234°; *Jodmethylat*, F. 209°; *Pikrat*, F. 203—204°. Die Umsetzung mit Bromcyan liefert 40% Base als Bromhydrat zurück und Cyanpiperidin, aus dem Piperidin in einer Menge isoliert werden konnte, die nur ca. 40% des in Rk. getretenen β -Piperidinotetralins entspricht. Es wird also in viel geringerem Maße als in der α -Reihe der Tetralylrest als Bromtetralin abgesprengt. — α -*Benzoyloxy- β -piperidinotetralin*, F. 81°, gibt mit Bromcyan Bromhydrat des Ausgangsamins und nach der Verseifung Piperidin in einer Menge, die einer Abwandlung von ca. 30% des mit BrCN umgesetzten Benzoyloxy-piperidinotetralins unter N-Cyanpiperidinbildung entspricht, und für die β -Stellung des Piperidinrestes spricht. — α -*Oxy- β -piperidinotetralin*, Kp_{14} 192—94°, F. 95—96°; *Chlorhydrat*, F. 185—186°; *Pikrat*, F. 152°; *Pt-Salz*, F. 192°.



ac- α -Oxy- β -aminotetralin, B. aus dem Oxybromid mit der 4-fachen Menge konz. NH_3 ; l. in A., W., zwl. in k. Ä., F. 109°; Kp_{11} 160°; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck. *Chlorhydrat*, ll. in A., W., F. 227°; *Pt-Salz*, etwas l. in h. W., F. 215°; *Pikrat*, gelbe Blättchen, F. 192°; *Phenylsulfonharbstoff*, aus A.-Lg., F. 134°; *Benzylidenverb.*, F. 115°; *Salicylidenverb.*, F. 108°; *N-Acetylverb.*, wl. in A., F. 203°; *N-p-Nitrobenzoylverb.*, swl. in A., F. 228°; *p-Aminobenzoylverb.*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, wl. in A., F. 208°; *Chlorhydrat* $C_{17}H_{18}O_2N_2Cl$, wl. in k. W., F. 239°. — *Methylaminoverb.*, *Pikrat*, F. 172°. — *Diäthylaminoverb.* (II), *Pt-Salz*, F. 192°. — α -*Oxy- β -[β' -oxyäthylamino]-tetralin*, $C_{13}H_{17}O_2N = C_{10}H_{16}(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, B. aus α -Oxy- β -aminotetralin in 10%ig. Chlf. mit Äthylenoxyd bei 51—55°, Kp im Vakuum der VOLMER-Pumpe, 190—196°; zll. in W., *Chlorhydrat*, F. 155°. — α -*Oxy- β -benzylaminotetralin*, $C_{17}H_{19}ON = C_{10}H_{16}(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, B. aus α -Oxy-

β -bromtetralin und Benzylamin, Kp.₁₅ 243—246°; *Pikrat*, F. 192°; *Chlorhydrat*, F. 237°. — α -Oxy- β -nortropyltetralin, C₁₇H₂₃ON = C₁₀H₁₀(OH)·N < C₇H₁₂, B. ebenso mit sek. Nortropan; Kp.₁₄ 210—212°. Hat geringere antipyret. Wrkg. als die einfacher gebauten analogen Alkamine. *Pikrat*, F. 174°. — α -Oxy- β -dimethylaminotetralin (I), B. in benzol. 25%ig. Dimethylamin in 2 $\frac{1}{2}$ -fachem Überschuß bei 100° (48 Stdn.) (vgl. STRAUß u. ROHRBACHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 40; C. 1921. I. 534); F. 40°; *Pikrat*, F. 138°; *Quartäres Jodid*, C₁₃H₂₃ONJ (entspr. V.), F. 138—139°; zwl. in k. A.; beständig gegen wss. H₂SO₄; *p*-Nitrobenzoylverb., C₁₉H₂₀O₄N₂, F. 112°; *p*-Aminobenzoylverb., C₁₉H₂₂O₂N₂, F. 137°; hat auffallend geringes Anästhesierungsvermögen.

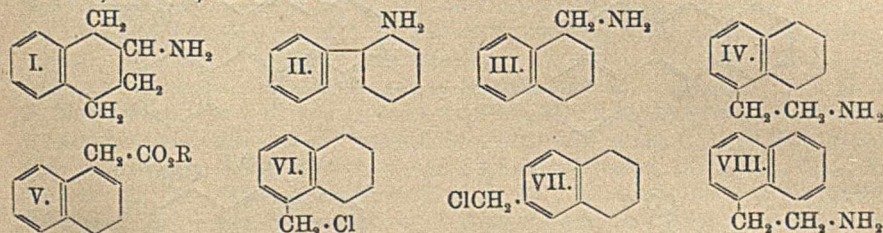
Das quartäre Jodid gibt mit Silberoxyd umgesetzt, auf dem Wasserbade Trimethylamin und das Oxyd VI, Kp.₁₀ 114—116°; gibt mit Piperidin bei Wasserbadtemp. α -Oxy- β -piperidinotetralin. Das quartäre Jodid gibt bei 140—142° (CH₃)₃N, HJ und β -Tetralon, C₁₀H₁₀O (VIII.); Kp.₂₀ 140°, Kp.₁₀ 130°; D.¹⁶⁹ 1,1055; *Semicarbazon*, C₁₀H₁₃ON₃, aus A., F. 190—191°. Das Keton ist auffallend additionsträge; mit HCN findet nur ganz geringfügige Vereinigung statt, unter B. einer Säure (nach dem Verseifen) vom F. 134°. — Das Keton hat wahrscheinlich die Tendenz, in der Enolform aufzutreten; auch die n. Rkk. der zu >C:O benachbarten Methylen- gruppen bleiben aus. Anscheinend liegen in dem β -Keton ganz eigenartige Bindungsverhältnisse vor, die durch seine Strukturformel gar nicht recht zum Ausdruck gebracht werden. — Die Anwendung der ETARDSchen Rk. auf Tetralin führt zu einem Gemisch des α - und β -Ketons.

ac- α -Oxy- β -dimethylaminohydrinden, C₁₁H₁₅ON (XI), B. aus α -Oxy- β -bromhydrinden mit benzol. Dimethylamin (4 Mol.) bei 100° (42 Stdn.), Kp.₉ 153—156°, farblose Krystalle, F. 62°; färbt sich an der Luft dunkel; *Chlorhydrat*, wl. in k. A., F. 183—184°; *Pikrat*, F. 145°; *Jodmethylat*, C₁₂H₁₅ONJ, ll. in A., F. 161—162°. — Das Jodmethylat gibt beim Erhitzen im Vakuum β -Hydrindon (X.); F. 58°, daneben (CH₃)₃N, HJ und kohlige Bestandteile. — α -Oxy- β -bromhydrinden, B. aus dem Br-Anlagerungsprod. des Indens durch Kochen mit W. + Aceton, F. 131—132°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3648—63. 9/12. [13/10.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. landw. Hochsch. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun, Heinrich Gruber und Georg Kirschbaum, *Über Benzopolymethylenverbindungen*. VII. *Pharmakologische Analoga des ac*- β -Aminotetrahydronaphthalins. (VI. vgl. vorst. Ref.) β -Aminotetrahydronaphthalin (I) wirkt außer blutdrucksteigernd auch noch mydriat. und erhöht stark die Körpertemp.; diese letzteren Wrkgg. sind offenbar an die gleichzeitige Ggw. des arom. und hydroaromat. Ringes geknüpft. Zweck vorliegender Unters. war festzustellen, ob für das Zustandekommen dieser Wrkgg. ganz eindeutig die strukturellen Bedingungen seines Molekularbaues erfüllt sein müssen, oder ob man, ohne diese Wrkgg. zu vernichten oder weitgehend zu schwächen, den arom. Kern, den hydroaromat. Kern und eine zum arom. Kern β -ständige NH₂-Gruppe auf andere Weise in einem Mol. miteinander verknüpfen kann. — Während Verb. II. nach POHL pharmakolog. gar keine Ähnlichkeit mehr mit I. aufweist, zeigten III. u. IV. qualitativ dieselben Wrkgg., Blutdruckwrkg., Temp.-Erhöhung u. Pupillenerweiterung wie I. Man findet also dieselben Wrkgg. vereint wieder, wenn dem Tetralinkomplex β -ständig zur arom. Hälfte, sonst aber beliebig gebunden, eine aliph. NH₂-Gruppe hinzugefügt wird.

o-Oxydiphenyl gibt bei der Einw. von H von ca. 25 Atm. im Autoklaven bei Ggw. von Ni-Salzen bei 210—220° ein Gemisch von 2-Phenylcyclohexanol, 2-Cyclohexylcyclohexanol, Hexahydrodiphenyl und Dicyclohexyl. — Bei der Absorption von etwas mehr als 12 Atomen H (bis kaum noch etwas aufgenommen wird) u. Fraktionierung wurde im wesentlichen Dicyclohexyl, C₁₂H₂₂, Kp.₁₂ 103—105°, u. 2-Cyclo-

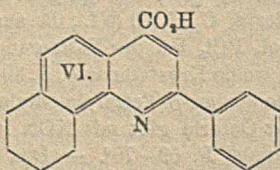
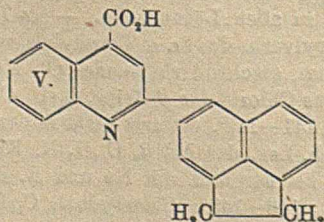
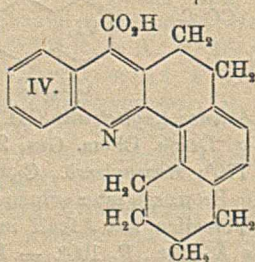
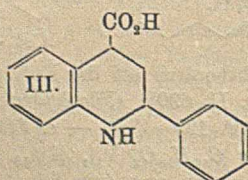
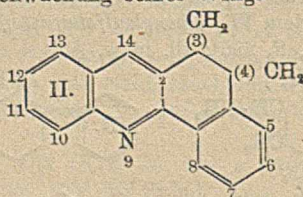
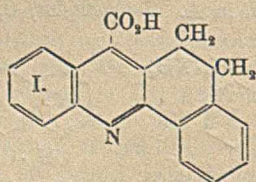
hexylcyclohexanol, $C_{12}H_{22}O$, Kp.₁₂ 134—135°, erhalten; gibt in Eg. mit Chromsäure auf dem Wasserbade 2-Cyclohexylcyclohexanon, $C_{12}H_{20}O$, Kp.₁₀ 128—130°; Benzylidenverb., F. 100°; Semicarbazon, F. etwas über 200°. — Nach Aufnahme von 8 bis 9 Atomen H und Fraktionierung wurde wenig Phenylcyclohexan und Dicyclohexyl, im wesentlichen ein Gemisch von 2-Phenylcyclohexanol und 2-Cyclohexylcyclohexanol erhalten. — Beim Hineinpressen von nicht ganz 6 Atomen H u. Fraktionieren erhält man im wesentlichen nur ein Gemisch der beiden Alkohole; das Gemisch gibt in A. mit Chromsäure, Fraktionieren und Ausfrieren neben Cyclohexylcyclohexanon das 2-Phenylcyclohexanon, $C_{12}H_{14}O$, das von ersterem durch die geringere Löslichkeit seines Oxims getrennt werden kann; das Oxim, $C_{12}H_{15}ON$, bildet Nadeln, aus A., F. 174—175°; das Keton schm. bei 62°; Semicarbazon, F. 193°; gibt mit Chromsäure auf dem Wasserbade δ -Benzoylvaleriansäure, $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. — 2-Phenylcyclohexanol, $C_{12}H_{16}O$, B. aus dem Keton mit Na und A., Kp.₁₁ 143—144°, wird schnell fest, F. 54—55°. Urethan, F., aus A., 138—139°. — 2-Phenylcyclohexylamin, $C_{12}H_{17}N$ (II), B. aus 2-Phenylcyclohexanonoxim mit Na und A., Kp.₁₂ 133—134°, F. 59—60°. Chlorhydrat, F. 253°. Pt-Salz, rotgelbe Nadeln, aus h. W., zers. sich bei 222°. Acetylverb., F. 130°; etwas l. in angesäuertem W., Phenylsulfoharnstoff, F. 185°, wl. in A. Jodmethylat, $C_{15}H_{24}NJ$, Blättchen, F. 235°; zll. in w. A.



Ac.- α -Aminomethyltetralin (III), B. aus α -Naphthonitril bei der Red. nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1912; C. 89. II. 690); Chlorhydrat, F. 230°; Pikrat, F. 170°; Benzoylverb., $C_{18}H_{19}ON$, aus A., F. 125—126°. — α -Tetralon gibt mit Zn und Bromessigester einen ungesätt. Ester $C_{14}H_{16}O_2$ (V), Kp.₁₆ 183—184°. Gibt beim Verseifen mit Alkali in alkoh.-wss. Lsg. die ungesätt. Säure $C_{12}H_{12}O_2$, Nadeln, aus Ä.-PAe., F. 100°. — Die Säure gibt bei der Red. in Alkali mit $PdCl_2$ α -Tetralylessigsäure, $C_{12}H_{11}O_2$, F. 35—36°; ll. in allen Lösungsm. — α -Tetralylmethylchlorid, $C_{11}H_{13}Cl$ (VI), B. aus der Benzoylverb. des ar.- α -Tetralylmethylamins mit 1 Mol. PCl_5 bei der Vakuumdest.; farbloses, stechend riechendes Öl, Kp.₁₃ 144 bis 145°; weiße Krystallmasse, F. 50—51°. — Das Chlorid der β -Reihe, $C_{11}H_{13}Cl$ (VII), B. ebenso aus ar.- β -Tetralylmethylamin; Kp.₁₃ 141—142°, erstarrt nicht in der Kälte. — Das α -Chlorid gibt mit KCN in wss.-alkoh. Lsg. das Nitril, $C_{12}H_{12}N$, Kp.₁₀ 168—169°; Nadeln, F. 69—70°. — Das Nitril gibt bei der Red. mit Na und A. das ar.- α -[β' -Aminoäthyl]-tetralin, $C_{12}H_{17}N$ (IV.); Kp.₁₆ 146—149°; Chlorhydrat, $C_{12}H_{18}NCl$, F. 245° unter Dunkelfärbung, ll. in W., A.; Pikrat, $C_{18}H_{20}O_7N_4$, Blättchen, aus A., F. 231°; wl. in k. A.; Benzoylverb., $C_{19}H_{21}ON$, Spieße, aus A., F. 123°. — Das sich vom nichtreduzierten Naphthalinkern ableitende Amin VIII. (vgl. Diss. J. HAGEN, Frankfurt a/M. 1922) zeichnet sich durch physiolog. Unwirksamkeit aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3664—74. 9/12. [13/10.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. Landw. Hochsch. Frankfurt a/M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Julius v. Braun und Paul Wolff, Über Benzopolymethylenverbindungen. VIII. Cyclische Analoga des Atophans. (VII. vgl. vorsteh. Ref.) Vom α -Tetralon ausgehend kommt man leicht zu den Verb. I, II u. a. — Die harnsäureausschwemmende Wrkg. des Atophans (α -Phenyl- γ -cinchoninsäure), das sich von Verb. I. da-

durch unterscheidet, daß zwischen dem α -ständigen Phenylrest und dem N-haltigen Kern eine Brücke geschlagen ist, tritt bei I. nach POHL (vgl. auch MANN in einer später in der Klin. Wehschr. erscheinenden Arbeit) zurück; I. wirkt aber eigenartig erregend auf das dorsale Rückenmark, ähnlich dem Strychnin, und kann daher bei Erkrankungen desselben zur Linderung gewisser Symptome angewandt werden. — Im *Tetrophan* (I.) muß die physiolog. Wrkg. folgendermaßen bedingt sein. Sein N muß ein gewisses Maß von Additionsvermögen, also Basizität besitzen; neben dieser basischen N-Gruppe ist weiter die Ggw. von Carboxyl notwendig; aus dem Atomkomplex muß ein neuer Ring durch Einschaltung von mehr als einem C-Atom entstehen, der zwischen dem Pyridin und dem zum N α -ständigen Benzolkern liegen muß, und schließlich braucht die im *Tetrophan* vorhandene $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ -Kette nicht so wasserreich zu sein. Die Wrkg. des *Tetrophans* wird also bedingt durch eine γ -Pyridincarbonsäure, die sich zwischen einem Benzol und einem partiell hydrierten oder auch nicht hydrierten Naphthalinkern fest eingeklemmt befindet. Während die aus *Atophan* erhaltene Tetrahydroverb. III. eine mit dem *Tetrophan* weitgehend übereinstimmende Wrkg. zeigt, führt eine Red. des *Tetrophans* zu einer bedeutenden Schwächung seiner Wrkg.



3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin-carbonsäure-14 (*Tetrophan*), $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (I.), B. aus 1 Mol. α -Tetralon, 1 Mol. Isatin, 3 Mol. KOH, W. u. A. bei Wasserbadtemp.; fast unl. in Bzl., Ä., swl. in A., l. in Eg., zll. in Tetralin; hellgelbe Nadelchen, F. 252° unter CO_2 -Entw. Wird von Mineralsäuren sehr unvollständig unter Salzbildung u. Gelbfärbung gel. Na-Salz, wl. in W.; *Äthylester*, B. aus dem Ag-Salz mit Jodäthyl; Nadeln, aus A., F. 80° . — Gibt beim Erhitzen über den F. und Dest. im Vakuum das *3,4-Dihydro-1,2-naphthacridin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ (II.); Kp.₁₀ $237-238^\circ$, F. 60° , sl. in A., Ä.; Salze weniger intensiv gelb, wl. *Chlorhydrat*, Nadeln, F. 226° ; *Pikrat*, F. 206° ; *Jodmelhylat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NJ}$, rotgelbes Pulver, aus A., F. 191° (Zers.). — Gibt mit Bleioxyd bei $300-320^\circ$ *1,2-Naphthacridin*. — *1,2-Naphthacridin-3,4-chinon*, $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_2$,

B. aus Dihydronephthacridin u. Chromsäure in der 6–8-fachen Menge Eg., orange gefärbtes Pulver, aus Eg., F. 242°. — *1,2-Naphthacridincarbonsäure-14* (*Dehydro-tetrophan*), $C_{18}H_{11}O_2N$, B. aus Tetrophan mit Br und Eg. bei 120–130°; gelbes Pulver aus A., F. 261° (CO_2 -Abspaltung); Na-Salz, ll. in W., die Ndd. mit Schwermetallsalzen sind intensiver gefärbt als bei der Dihydroensäure. *Methylester*, $C_{19}H_{13}O_2N$, F. 83°. Gibt beim Erhitzen über ihren F. 1,2-Naphthacridin. — [*1,2-Naphthacridin-1,2,3,4,9,14-hexahydrät*]-*carbonsäure-14* (*Tetrahydrotetrophan*), $C_{18}H_{17}NO_2$, B. aus Tetrophan mit der 3-fachen Menge Na und Äthyl- oder Amylalkohol, sintert von 180° ab, F. 190°; l. in verd. HCl und verd. Alkali. *Nitrosoverb.*, $C_{18}H_{16}O_3N_2$, aus verd. A., F. 149°; *Acetylverb.*, zwl. in A., F. 247°, sintert bei 244°. Es kann sein, daß die Hydrierung des Pyridinkernes im Tetrophan zwei raumisomere Verb. nebeneinander entstehen läßt.

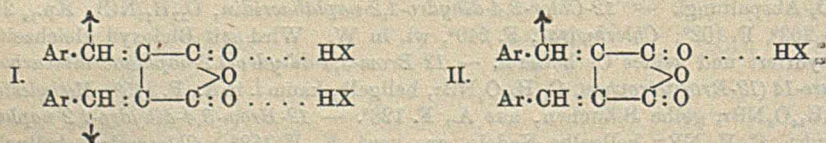
10-Methyl-3,4-dihydro-1,2-naphthacridincarbonsäure-14 (*o-Methyltetrophan*), $C_{19}H_{15}O_2N$, B. aus o-Methylisatin und α -Tetralon, wie oben; farblose Krystalle, aus A., F. 188° (CO_2 -Entw.), l. in A. — *10-Methyl-3,4-dihydro-1,2-naphthacridin*, $C_{18}H_{15}N$, Kp_{-16} 248–253°, aus A., F. 93–94°; *Pikrat*, rotgelbe Rosetten, F. 141°, *Chlorhydrat*, hellgelbe Nadeln, F. 173°, wl. in wss. HCl. — Gibt mit CH_3J keine Umsetzung; der N muß wie hier, so auch im 10-Methyltetrophan sterisch behindert sein, was sich pharmakolog. in der stark herabgesetzten Wrkg. dieser Verb. äußert. — *10-Methyl-1,2-naphthacridin*, $C_{18}H_{15}N$, B. aus der Dihydrobase beim Überleiten über Bleioxyd-Bimsstein, wl. in A., Ä., F. 107°; *Pikrat*, F. 155°; *Hydrochlorid*, F. 136°, weniger intensiv gelb gefärbt als beim Naphthacridin, sl. in W., A. — *12-Methyl-3,4-dihydro-1,2-naphthacridincarbonsäure-14* (*12-Methyltetrophan*), $C_{19}H_{15}O_2N$, swl. in A., F. 293°. Schm. unter B. von *12-Methyl-3,4-dihydro-1,2-naphthacridin*. — *12-Chlor-3,4-dihydro-1,2-naphthacridincarbonsäure-14* (*12-Chlortetrophan*), $C_{18}H_{12}O_2NCl$, F. 283° (CO_2 -Abspaltung). — *12-Chlor-3,4-dihydro-1,2-naphthacridin*, $C_{17}H_{11}NCl$, Kp_{-14} 257 bis 262°, F. 102°; *Chlorhydrat*, F. 240°, wl. in W. Wird mit Bleioxyd gleichzeitig dehydriert und seines Cl beraubt. — *12-Brom-3,4-dihydro-1,2-naphthacridincarbonsäure-14* (*12-Bromtetrophan*), $C_{18}H_{12}O_2NBr$, hellgelb, kaum l. in A., F. 265°. *Methylester*, $C_{19}H_{14}O_2NBr$, gelbe Blättchen, aus A., F. 128°. — *12-Brom-3,4-dihydro-1,2-naphthacridin*, $C_{17}H_{11}NBr$, hellgelbe Nadeln, aus verd. A., F. 168°. *Chlorhydrat*, hellgelb, F. 211–212°.

7,8-Tetramethylen-3,4-dihydro-1,2-naphthacridincarbonsäure-14, $C_{22}H_{19}O_2N$ (IV.), B. aus Isatin mit dem α -Keton des Oktahydrophenanthrens (Oktanthrenon) wie das Tetrophan; aus A., verfärbt sich um 180°, F. 210° (Zers.). Pharmakolog. Wrkg. wie die des Tetrophans. — α, α' -*Acenaphthyl- γ -cinchoninsäure*, $C_{22}H_{15}NO_2$ (V.), B. aus Isatin und 4-Acetylnaphthen; gelb, wl. in A., F. 234°, erweicht vorher. — *Tetramethylenatophan*, $C_{20}H_{17}O_2N$ (VI.), B. aus ar- α -Aminotetrahydronaphthylamin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd in A. bei Wasserbadtemp., gelbe Krystalle, wl. in h. A., sintert um 255°, F. 260°; wirkt im Organismus nur harnsäureausstreibend, wie Atophan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3675–88. 9/12. [13/10.] 1922. Berlin, Chem. Lab. d. Landw. Hochschule. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

M. Bategay, Ph. Brandt und J. Moritz, Wirkung des Lichtes auf meso-Nitroanthracen. Eine im Dunkeln beständige alkoh. Lsg. von 9-Nitroanthracen zers. sich im Sonnenlicht unter B. von HNO_3 , *Anthrachinon* und Acetaldehyd. Gleichzeitig tritt eine grüne Fluoreszenz auf, die beim Schütteln mit Luft verschwindet und nach erneuter Belichtung sofort wieder erscheint. Die Fluoreszenz kommt einer außerordentlich oxydablen Reduktionsstufe des Anthracinons zu, das sich ebenso verhält; es handelt sich vielleicht um *Anthrahydrochinon*, das wie das fluoreszierende Reduktionsprod. in viel A. mit wss. Alkali eine grünliche Färbung gibt. *Anthron* zeigt dieselben Erscheinungen; beim Schütteln mit Luft erscheint die blaue Fluoreszenz des Anthranols, das sich schwerer oxydiert als das grün

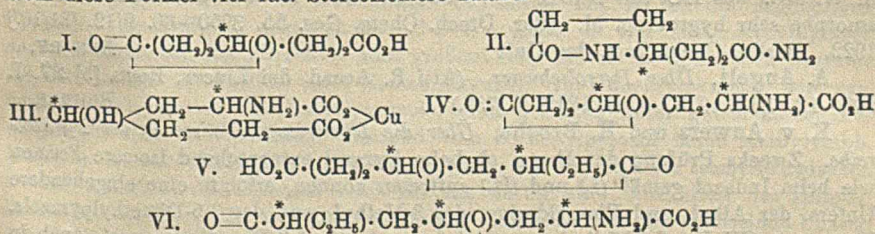
fluorescierende Reduktionsprod. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 915—17. Sept. [6/7.] 1922. Mülhausen, Höhere Chemie-Schule.)
RICHTER.

Hans Stobbe und Richard Dietzel, *Die Halochromie der Fulgide*. Vff. prüften die Lichtabsorption des Di-, Tri- und Tetraphenylfulgids in Chlf., Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Aus im Original einzusehenden Tabellen ergab sich für den sichtbaren Teil des Spektrums folgendes: Die Lichtabsorption ist abhängig von der Stärke der Säuren. Das Gleichgewicht zwischen tieffarbigem Salz einerseits und den beiden Komponenten andererseits wird bei der CH_2ClCOOH -Lsg. am wenigsten, bei der CCl_3COOH -Lsg. am meisten zugunsten des Salzes verschoben; die Absorption ist abhängig von der Konst. der Fulgide; der farbvertiefende Wert der Phenylgruppe beträgt für die untersuchten Lsgg. und Konz. (0,00001 Mol. pro 5 ccm) etwa 65 $\mu\mu$. Im Ultravioletten zeigten Chlf.-Lsgg. der Fulgide ein im kurzwelligen Gebiet auftretendes Ultravioletband und ein im sichtbaren Spektralgebiet liegendes „Farbband“, das mit wachsenden Phenylgruppen kräftiger u. beträchtlich nach Rot verschoben wird. Bei den Halogenessigsäurelsgg. ist bei Di- und Triphenylfulgid das Ultravioletband ganz zu einem schmalen tiefen nach Rot verschobenen Farbbande geworden, eine Erscheinung, die beim Tetraphenylfulgid noch deutlicher hervortrat. Intensität und Gestalt der langwelligen Fulgid-Chlf.-Bänder ist ganz verschieden von den Halogenacetatbändern; erstere sind breit und diffus, letztere schmal und scharf. In Anlehnung an die Anschauungen von LIFSCHITZ erklären Vff. die Verschiebung nach Rot mit einer Änderung des Sättigungszustandes der Fulgidmoleküle; wie bei den Ketonhalochromen treten auch hier einzelne ungesätt. Atome als Chromophore auf, und die Halochromen können nach der Theorie von PFEIFFER einmal gleichsam als neutrale Salze (I.), das andere Mal als bas. Salze (II.) formuliert werden:



Umformung des orthochinoiden Tetrahydrofurankernes, der den Fulgiden zugrunde liegt, in *Diphenylfulgensäure*, *Triphenylfulgensäure* und *Tetrahydrodiphenylfulgid* (*Dibenzoylbernsteinsäureanhydrid*) läßt erkennen, daß die Absorptionskurven der Fulgensäuren in Chlf. von denen der zugehörigen Fulgide wesentlich verschieden sind; die beiden Bänder des Diphenylfulgids zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2600-3600$ sind bei der farblosen *Fulgensäure* verschmolzen zu einem einzigen breiten flachen Band zwischen $\frac{1}{\lambda} = 3000-4000$, bei der *Triphenylfulgensäure* ist nur das Ultravioletband erhalten geblieben. Ein Vergleich der Kurven der Fulgensäuren in Chlf. u. den Halogenessigsäuren zeigt nur eine ganz geringe parallele Verschiebung der letzteren nach Rot, die Halochromie ist nach der Ringsprengung und dem Verlust des chinoiden Kernes so gut wie verschwunden. Mit der PFEIFFERSchen Theorie läßt sich diese Erscheinung gut erklären, wenn man annimmt, daß die Halogenacetate der Fulgensäuren kein so ungesätt. C-Atom enthalten wie die entsprechenden Fulgide. Der Vergleich der Kurven von *Tetrahydrodiphenylfulgid* und *Diphenylfulgid* in Chlf. zeigt neben größerer Lichtdurchlässigkeit des ersteren doch noch das nach der Hydrierung verbliebene Ultravioletband des Fulgids. In alkob. Lsg. und in Trichloressigsäurelsg. sind die Kurven des hydrierten Fulgids sehr ähnlich; Halochromie ist kaum erkennbar, hierzu sind demnach die zerstörten Äthylenbindungen des nichthydrierten Fulgids erforderlich, da sie den ungesätt. Charakter des einen C-Atoms verstärken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3567—80. 11/11. [9/10.] 1922.)
HABERLAND.

Hermann Leuchs und Werner Nagel, *Über die Synthese von γ -Oxy- und γ -Oxy- α -aminopimelinsäuren*. Verss., das Lacton des γ -Oxypimelin- α -carbonsäure-diäthylesters (vgl. LEUCHS und MÖBIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1235; C. 1909. I. 1542) oder die zugehörige Säure durch Halogenierung und Abspaltung von Carbäthoxyl oder Carboxyl in zur Aminierung geeignete Verb. überzuführen, verliefen ungünstig. Deshalb wurde aus dem Lactonester durch Verseifung und CO_2 -Abspaltung das Lacton (I.) der γ -Oxypimelinsäure hergestellt, das sich als identisch mit einer von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1551; C. 1898. II. 354) beim Abbau des Atropins erhaltenen Verb. erwies. Es ließ sich mit HCl in CH_3OH zu dem nicht rein isolierten γ -Chlorpimelinsäuredimethylester aufspalten, der mit NH_3 das Amid des β -Propionsäurepyrrolidons (II.) lieferte. Bromierung nach VOLHARD führte das Lacton nach Umwandlung in den Methylester in einen Bromester über, vermutlich mit Br in α -Stellung zur Estergruppe. Verseifung und Aminierung lieferte 2 Cu-Salze der Zus. $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N})_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und ein drittes $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NCu} + \text{H}_2\text{O}$, letzteres offenbar das neutrale Salz der α -Amino- γ -oxypimelinsäure (III.), scheinbar eine der beiden möglichen Racemformen. Die beiden isomeren Salze sind wahrscheinlich die zwei möglichen stereoisomeren Racemverb. von (IV.). Eine genetische Beziehung des neutralen Salzes mit einem der Aminolactonsalze war noch nicht herstellbar, da die freien Säuren als ll. amorphe und hygroskopische Verb. rein nicht isolierbar waren. — Die Ggw. eines durch Na ersetzbaren H-Atoms in (I.) gestattet die Darst. von alkylierten und aminierten Oxypimelinsäuren, wie durch Äthylierung nachgewiesen wurde. Das Lacton des γ -Oxypimelin- α -äthyl- α -carbonsäureesters lieferte eine sirupöse Säure, die durch CO_2 -Abspaltung das Lacton der γ -Oxy- α -äthylpimelinsäure (V.) ergab. Einw. von Br und dann NH_3 lieferte das einheitliche Cu-Salz der Aminosäure (VI.), obwohl diese Formel vier rac. Stereoisomere zuläßt.



Verss., *Monoamid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, aus Lactonester (LEUCHS und MÖBIS, l. c.) mit Anilin bei $160\text{--}170^\circ$. Aus verd. A. silberglänzende Blättchen, F. $79\text{--}80^\circ$, ll. in A., Ä., Aceton und sonstigen organ. Mitteln. — γ -Oxypimelinsäurelacton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ (I.), aus Lactonester mit sd. n. NaOH , Neutralisation mit HCl , Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen mit k. Essigester und Erhitzen auf 140° im Vakuum. Aus Bzl. mit Tierkohle Blättchen, F. $80\text{--}82^\circ$ (unkorr.) (vgl. WILLSTÄTTER, l. c.); ll. in W., A., Ä., Aceton, wl. in k., leichter in h. Bzl., swl. in Lg. Mit Cblf. aus W. extrahierbar. Neutralisiert k. 1 Mol., h. 2 Mol. Lauge. — β -Pyrrolidon- β -propionsäureamid (II), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, aus (I.) in CH_3OH entstand beim Verestern mit HCl ein neutrales, in W. unl. Öl, mit KHCO_3 gewaschen. Mit konz. NH_3 3 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt, Rückstand der Fl. mit viel Essigester ausgekocht. Daraus Nadeln, F. $144\text{--}145^\circ$ (Zers.) bei langsamem Erhitzen, ll. in W. u. A. unl. in Ä. — α -Brom- γ -oxypimelinsäurelactonmethylester, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$, aus (I.) mit Br und rotem P, zuletzt auf dem Wasserbade. Braunroter dickfl. Rückstand mit CH_3OH versetzt (lebhaftes Rk.), dann mit KHCO_3 -Lsg. gewaschen. Braunrotes Öl bis 150° bei 14 mm erhitzt. Nicht destillierbar. — α -Amino- γ -oxypimelinsäure und ihr Lacton, bei $1\frac{1}{2}$ std. Kochen des Bromids mit konz. HBr , Abdampfen im Vakuum, Über-

gießen der dickfl. M. mit konz. NH_3 und Erhitzen im Rohr auf 100° (3 Stdn.) nach längerem Stehen. Zur Darst. der *Cu-Salze* Lsg. mit CuO gekocht, tiefblaue Fl. Beim Einengen graublaues Salz, $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, mkr. Blättchen, in W. swl. Aus den Mutterlaugen noch 2 Salze; ein himmelblaues, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, quadratische Blättchen, wl. in k., besser in h. W. und ein graublaues $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Nadelchen aus W. + CH_3OH , wl. in k., leichter in h. W. Zers. der Salze mit H_2S lieferte amorphe Säuren, die alle süß schmeckten und gegen Lackmus schwach sauer reagierten. — *Diäthylester des Lactons der γ -Oxy- α -äthyl-pimelin- α -carbonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$, aus Lactonester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ beim Kochen mit Na-Alkoholat und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Nach Eindampfen im Vakuum Rückstand mit W. u. Ä. aufgenommen. In organ. Mitteln ll., geruchlose Fl., Kp_{14} 206–208°. — *Diamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, aus dem Ester mit methylalkoh. NH_3 . Verfilzte Prismen u. schiefe Tafeln, aus A. F. 170–171°, wl. in k. W., etwas mehr in h., swl. in k. A., leichter in h., sonst unl. — *α -Äthyl- γ -oxy-pimelinsäurelacton*, (V.), $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, beim Verseifen des Äthyllactonesters mit n. NaOH , Zugabe von n. HCl , Eindampfen im Vakuum, Ausziehen des Sirups mit Essigester und CO_2 -Abspaltung bei 140° unter vermindertem Druck. Rückstand aus Bzl. + Tierkohle, dann aus h. W. F. 89–91°; zwl. in k. W., ll. bis sl. in w. W., A., Ä., Aceton, Essigester, l. in k. Bzl., leichter in h., woraus mit Lg. fällbar. Neutralisiert k. 1 Mol., h. bei längerem Kochen 2 Mol. Lauge. Aus neutraler Lsg. mit AgNO_3 kein Nd. — *α -Brom- α -äthyl- γ -oxypimelin-lactonmethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}$, mit Br und etwas rotem P. bei 1-stgd. Erhitzen auf 100° . Bei Dest. gelbliche Fl., Kp_{14-20} 180–200°. Analysen von der Formel stark abweichend. *Cu-Salz des α -Äthyl- α -amino- γ -oxypimelinsäurelactons* (vgl. VI.) $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, undest. Methylester 1 Std. mit HBr gekocht, die harzige freie Säure mit NH_3 3 Stdn. auf 100° erhitzt und mit CuO behandelt. Graublau, in W. swl., aus HCl mit NaOH mkr. Nadeln. Freie Aminosäure daraus ist eine amorphe sehr hygroskop. M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3950–60. 9/12. [31/10.] 1922. Berlin, Chem. Inst. der Univ.)

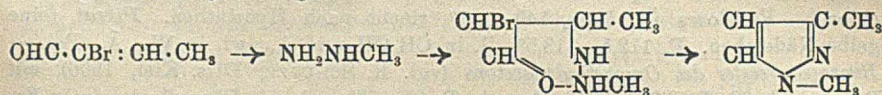
BENARY.

A. Angeli, *Über Pyrrolschwarz*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 209–12. 7/4.* 1918. — C. 1919. I. 735.)

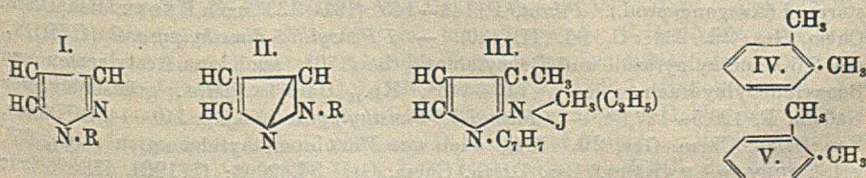
BEHRLE.

K. v. Auwers und H. Broche, *Über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazolreihe*. Zwecks Prüfung der Frage, ob beim Pyrazol entsprechend isomere Formen wie beim Indazol gemäß (I.) und (II.) auftreten können, erfolgte eine eingehendere Unters. der Alkyl- und Phenylderiv. des 3-Methyl- und des 3,5-Dimethylpyrazols. Einw. von CH_3J auf 3-Methylpyrazol liefert nur ein 1,3-Dimethylpyrazol, auch in Ggw. von Na-Methylat. Analog war das Verh. bei der Äthylierung u. Benzilylierung. Dieselben Basen wurden auch bei Kondensation des Benzoesäureesters vom Oxymethylenacetone mit Methyl- und Benzylhydrazin erhalten; mit Phenylhydrazin entstand aus dem Ester nur das 1-Phenyl-5-methylpyrazol, während Oxymethylenacetone damit ein Gemisch von 1,3- und 1,5-Deriv. liefert (CLAISEN u. ROSEN, LIEBIGS Ann. 278. 266; C. 94. I. 957), dagegen mit Methylhydrazin nur das 1,3-Dimethylpyrazol. Methylierung von 3,5-Dimethylpyrazol lieferte nur stets das gleiche Pyrazol. 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol entstand sowohl bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Acetylacetone, wie auf α -Bromäthylidenacetone. Aus den Verss. ergibt sich eine Abneigung zur B. von 1,5-Deriv., da bei Rkk., wo sie hätten entstehen müssen, die isomeren 1,3-Deriv. erhalten wurden. Während bei der trocknen Dest. der Jodmethylate des Phenyl-3 bzw. 5-methylpyrazols Rückbildung der Grundkörper stattfand, lieferten bei gleicher Rk. die Jodmethylate und Jodäthylate des 1-Benzyl-3-methylpyrazols (III.) reines 1,3-Dimethylpyrazol u. 1-Äthyl-3-methylpyrazol, also statt der erwarteten 1,5-Dialkylpyrazole die 1,3-Isomeren. Daß das Jodalkyl sich bereits an das 1-N-Atom etwa angelagert hatte, ist deshalb ausgeschlossen, weil das Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methylpyrazols mit dem Jod-

benzylat der 1,3-Dimethylpyrazols nicht identisch war. Die unwahrscheinliche Annahme, daß die Verschiedenheit der Anlagerungsprodd. auf einer ungleichen räumlichen Anordnung der Substituenten am gleichen N-Atom beruhen könnte, ist deshalb abzulehnen, weil eine Umwandlung der beiden Verbb. ineinander nicht gelang. Es ist also die Wanderung von Alkylen bei der Spaltung bestimmter Pyrazoliumsalze erwiesen. Zwecks Synthese von 1,5-Dialkylpyrazolen, die ausschließlich zu diesen ohne Gelegenheit zur Umlagerung führen mußten, wurde die Einw. von Hydrazinen auf α -Bromcrotonaldehyd untersucht, die mit Phenylhydrazin zum 1-Phenyl-5-methylpyrazol (vgl. VIGUIER, Ann. Chim. et Phys. 28. 433: C. 1913. I. 1867) führt. Bei der gleichen Rk. mit Methylhydrazin entstand jedoch das 1,3-Isomere. Die B. des letzteren könnte so erklärt werden, daß Methylhydrazin primär nicht die Aldehydgruppe angreift, sondern sich an die Äthylenbindung des Aldehyds anlagert:



Ob tatsächlich eine derartige Anlagerung stattfinden kann, wurde durch Einw. von Methylphenylhydrazin auf Crotonaldehyd geprüft, die entweder zu einem 1,3- oder zu einem 1,5-Dimethylpyrazolin führen mußte; die auf β -Keto- δ -butanol, $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, mußte zwangsläufig 1,3-Dimethylpyrazol ergeben. Aus Crotonaldehyd entstand nun ein isomeres Dimethylpyrazolin, so daß also bei der Rk. zunächst Hydrazonbildung erfolgt. Da für das α -Bromderiv. kein anderer Verlauf der Rk. wie beim Crotonaldehyd anzunehmen ist, beruht also die B. des 1,3- statt des 1,5-Dimethylpyrazols auf Atomwanderung. Der Vers., das 1,3- und 1,5-Dimethylpyrazolin durch vorsichtige Oxydation mit Br in die zugehörigen Pyrazole überzuführen, ergab beim 1,3-Deriv. glatte B. von 1,3-Dimethylpyrazol, dagegen verharzte das 1,5-Deriv. zum großen Teil, lieferte aber daneben dasselbe 1,3-Deriv., also auch hier unter Isomerisierung. 1,5-Dimethylpyrazol, wie vermutlich auch andere 1,5-Dialkylpyrazole, sind demnach unter gewöhnlichen Bedingungen nicht existenzfähig, während vom 1-Phenylpyrazol beide Methylverbb. bestehen. Damit entfällt aber die Notwendigkeit, das Fehlen einer Isomerie zwischen 3- und 5-Deriv. des Pyrazols nach KNOBE durch eine Oszillation der Doppelbindungen des Pyrazols zu erklären. Statt 3- und 5-Deriv. als wechselnde Phasen des gleichen Moleküls zu deuten, ist eher anzunehmen, daß von ihnen die eine so unbeständig ist, daß sie sofort in die andere sich umwandelt. Die Ursache dafür ist noch unbestimmt, die Haftfestigkeit der Substituenten spielt insofern eine Rolle, als sie die schwerere oder leichtere Verschiebung eines am N gebundenen Radikals bedingt, wie aus der Existenz der 1-Phenyl-5-alkylpyrazole hervorgeht. Sterische Wrkg. waren bisher kaum bemerkbar. — Ebensovienig wie bei den Pyrazolderiv., glauben Vf. an Fließen oder Oszillieren der Doppelbindungen bei den Benzolderiv. Für die Stammkörper mag die Vorstellung von Bewegungen im Molekül zutreffen, nicht aber nach Substitution. Da in ungesätt. hydroaromat. Verbb. die Doppelbindungen dazu neigen, sich in möglichste Nähe der Seitenkette zu begeben (vgl. MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 405. 134; C. 1914. II. 229. AUWERS

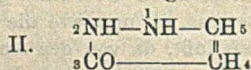
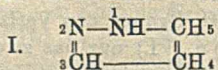


u. LANGE, LIEBIGS Ann. 409. 151; C. 1915. II. 822), ist für die beiden Formeln (IV.) u. (V.) des o-Xylols (IV.) als die bevorzugte anzusehen, während bei Benzolderiv. mit negativen Substituenten die Verhältnisse vielleicht andere sind. Ob solche desmoptrope Formen optisch nachweisbar wären, ist zweifelhaft.

Versuche. *1,3-Dimethylpyrazol*, Kp.₇₈₅ 142° entstand einheitlich aus 3-Methylpyrazol mit CH₃J u. Ä. im Rohr bei 120°. (Vgl. KNORR, LIEBIGS Ann. 279. 230; C. 94. I. 425) über das Pikrat, glänzende gelbe Nadeln, F. 172,5°, gereinigt. Es resultierte auch bei trockner Dest. von Dimethylpyrazoljodmethylat, sowie aus 3-Methylpyrazol, CH₃J u. Na in CH₃OH beim Kochen. — *1-Äthyl-3-methylpyrazol*, C₆H₁₀N₂, aus 3-Methylpyrazol und C₂H₅Br im Rohr bei 100° oder beim Kochen mit Na in A. Rein über das Pikrat (gelbe Nadelchen aus A., F. 141°). Wasserhelles Öl, Kp. 152°, sl. in W. und verd. Säuren, riecht sowohl pyridin- wie fischartig, ähnlich dem CH₃-Deriv. — *1-Benzyl-3-methylpyrazol*, C₁₁H₁₃N₂, mit Benzylchlorid. Farbloses Öl, Kp.₁₄ 140—141°, riecht nach Hyazinthen. *Pikrat*, feine gelbe Nadelchen, F. 112,5—113,5°, ll. in CH₃OH und A., wl. in W., Ä., Bzl. — *Benzoesäureester des Oxymethylenacetons* (vgl. R. SCHULZE, Diss. Kiel, 1906), mit Benzoylchlorid, Pyridin u. Ä. Aus A. F. 91—92°, gab mit Phenylhydrazin in Eg. *1-Phenyl-3-methylpyrazol* (CLAISEN u. ROOSEN, LIEBIGS Ann. 278. 276; C. 94. I. 957), mit Methylhydrazin das *1,3-Dimethylpyrazol* und mit Benzylhydrazin das *1-Benzyl-3-methylpyrazol*. — *1-Phenyl-5-methylpyrazoljodmethylat* (vgl. STOLZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 264; STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 487; C. 1900. I. 547. 1907. I. 824), F. zu 262° gefunden, zers. sich bei trockner Dest. in CH₃J und *1-Phenyl-5-methylpyrazol*, Kp.₁₀ 127,5—128,5°. — *Jodbenzylat des 1,3-Dimethylpyrazols*, C₁₂H₁₅N₂J, aus A. schuppige Blättchen, F. 167°. Zers. sich bei trockner Dest. in C₆H₅CH₂J und *1,3-Dimethylpyrazol*. — *Pikrat der Pyrazolumbase*, gelbe glänzende Nadeln, F. 126°. — *Jodmethylat des 1-Benzyl-3-methylpyrazols*, C₁₂H₁₅N₂J, aus A. F. 153—154°. Bei ca. 160° Zers. in C₆H₅CH₂J und *1,3-Dimethylpyrazol*. — *Jodäthylat*, C₁₃H₁₇N₂J, derbe Prismen, F. 149,5—150,5°. Bei 220—250° Zers. in C₆H₅CH₂J u. *1-Äthyl-3-methylpyrazol*. — *α-Bromcrotonaldehyd* (vgl. VIGUIER, l. c.) gab in sd. Eg. mit Methylhydrazin *1,3-Dimethylpyrazol*, mit Benzylhydrazin nichts Brauchbares. — Aus Dibrombuttersäurealdehyd mit Phenylhydrazin in Ä. erst weißer Nd. dann Dunkelfärbung, tiefgrünes Prod., in einigen Fällen F. 103° (Zers.), vermutlich *α-Bromcrotonaldehydphenylhydrazon* (VIGUIER, l. c.), den geringe Mengen Säure grün färben. — *1-Phenyl-3-methylpyrazolin* (KNORR u. DUDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 108; C. 93. I. 386), aus *β-Keto-δ-butanol* mit Phenylhydrazin. — *1,3-Dimethylpyrazolin*, C₆H₁₀N₂, aus *β-Keto-δ-butanol* in Eg. mit Methylhydrazinsulfat und Na-Acetat. Mit konz. NaOH dickes Öl, Kp. 127—129°, sl. in W., mit konz. Lauge fällbar. Mit KMnO₄ in H₂SO₄ lebhaftes N₂-Entw. *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 131,5—132,5°, wl. in CH₃OH, A., Ä. und W. — Oxydation mit Br und Chlf. unter Kühlung gibt *1,3-Dimethylpyrazol*. — *1,5-Dimethylpyrazolin*, C₆H₁₀N₂, aus Crotonaldehyd, Methylhydrazinsulfat und Na-Acetat, wie oben. Kp. 124—125°, äußerst hygroskopisch, ähnelt dem *1,3-Isomeren*. *Pikrat*, goldgelbe fettglänzende Blättchen, F. 113—114°. Ll. in A., CH₃OH und Ä. Oxydation, wie oben, gibt unter starker Verharzung *1,3-Dimethylpyrazol*. — *1,3,5-Trimethylpyrazol*, aus *3,5-Dimethylpyrazol*, CH₃J u. Na in CH₃OH. Öl, Kp. 170—210°, zum Teil erstarrend (Ausgangsprod.). *Pikrat*, F. 144—145° (131—133° nach KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 232; C. 94. II. 430). — *1-Benzyl-3,5-dimethylpyrazol*, C₁₁H₁₄N₂, aus *3,5-Dimethylpyrazol* und Benzylchlorid bei 170°; auch aus Acetylaceton und Benzylphenylhydrazin. Kp.₁₀ 144—146°, Kp.₁₃ 148°. *Pikrat*, grünstichiggelbe Nadeln, F. 126,5—127,5°. — *1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, Kp.₁₀ 140—141° (KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1104), auch aus Monobromäthylidenacetone (Kp.₁₅ 65°, vgl. PAULY u. v. BERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2093; C. 1901. II. 396) mit

Phenylhydrazin in Ä. Pikrat, grünstichgelbe Nadeln, F. 100—101°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3880—3911. 9/12. [24/10.] 1922. Marburg, Chem. Inst.) BENARY.

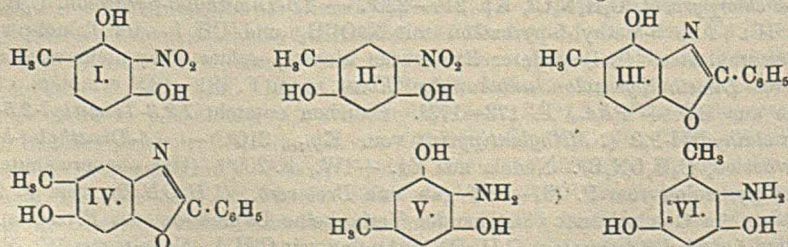
C. A. Rojahn, Beitrag zur Kenntnis der 1-Alkyl-3-chlorpyrazole und der 1-Alkyl-3-pyrazolone. Bei den Verss., aus dem leicht zugänglichen 3-Methyl-5-chlorpyrazol (vgl. I.) über das Na-Salz zu 1-Alkyl-3-methyl-5-chlorpyrazolen zu gelangen, wurden nicht diese, sondern bei Verwendung von CH_3J nur das isomere 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol, bei Verwendung von Toluol-p-sulfosäuremethylester dasselbe Prod., daneben aber auch 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazol erhalten. Bei der Methylierung des 3-Phenyl-5-chlorpyrazols wurde ein Methylphenylchlorpyrazol erhalten, das weder mit dem 1-Methyl-5-phenyl-3-chlor- noch mit dem 1-Methyl-3-phenyl-5-chlorpyrazol übereinstimmte. Bei der Alkylierung von 3-Methyl- oder 3-Phenylpyrazolon (vgl. II.) wurden je 2 Isomere erhalten, unter denen mit großer Wahrscheinlichkeit das 1,5-Dimethyl-3-pyrazolon festgestellt wurde. Ob es sich bei den Isomeren um Stereoisomerie oder um Strukturisomerie handelt, ist noch nicht festgestellt.



Versuche. 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$ (vgl. I.), Tafeln aus Ä. oder W., F. 45—47°, Kp. 208—210° (geringe Zers.), Kp.₇₃ 138°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., wl. in k. W., riecht pyridinartig, schmeckt süßlich pfefferminzartig. — 4-Nitroso-1,5-dimethyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{OCl}$. Grüne Nadeln, F. 87° — 4-Brom-1,5-dimethyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{BrCl}$, Nadeln aus verd. A., F. 56°. — 2-Jodmethylat des 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazols, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{ClJ}$. Blättchen aus A. + Ä., Zers. 184°. — 1-Äthyl-5-methyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$. Aus 3-Methyl-5-chlorpyrazol mit Na und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Kp. 216—218°, bei -17° noch fl. — 4-Brom-1-äthyl-5-methyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{BrCl}$, F. 39°. — 1-Benzyl-5-methyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$, analog mit Benzylchlorid, Kp. 295—300°, ist wahrscheinlich mit dem als 1-Benzyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, bezeichneten Prod. von MICHAELIS und BOSC identisch. — Methylphenylchlorpyrazol vom F. 43°, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$. Aus 3-Phenyl-5-chlorpyrazol vom F. 142° mit NaOCH_3 und Toluol-p-sulfosäuremethylester, Kp. 295—297°, F. 43°. — 1-Methyl-?phenyl-4-brom-?chlorpyrazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{BrCl}$. Aus vorstehender Verb. mit Br in Eg. Nadeln aus verd. A., F. 67°, vielleicht identisch mit dem als 1-Methyl-3-phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol beschriebenen Prod. — 3,4-Dimethyl-5-pyrazolon, F. 269°, nicht 249°, wie angegeben. Gibt mit POCl_3 bei 150° 3,4-Dimethyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$, Nadeln aus W., F. 124—125°, Kp. 251—252°, bildet mit Br keine Verb. — 1-Benzoyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Cl}$. Nadeln aus verd. A., F. 90—91°, ll. in A., Ä., Bzl., wird beim Kochen mit W. zerlegt. — 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol liefert mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ bei 200° das Bromäthylat des 1-Äthyl-5-methyl-3-chlorpyrazols, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrCl}$. Krystalle aus A., F. 225° (Zers.). Gibt beim Erhitzen 1-Äthyl-5-methyl-3-chlorpyrazol, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$, Kp. 215—220°. — 1,5-Dimethyl-3-pyrazolon, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2$ (vgl. II.). Aus 3-Methyl-5-pyrazolon mit NaOCH_3 und CH_3J oder Toluol-p-sulfosäuremethylester. (Bei letzterer Rk. wurde einmal, später aber nicht wieder ein anderes Dimethylpyrazolon unbekannter Konst. vom F. 181—182° erhalten). Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 172—173°. Daneben entsteht 1,2,3-Trimethyl-2,5-oxopyrazoldihydrid-2,2 (1-Methylantipyrim) vom Kp.₇₆₀ 310°. — 1,5-Dimethyl-4-brom-3-pyrazolon, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}$. Nadeln aus Eg. + W., F. 209°. (Das obenerwähnte Dimethylpyrazolon vom F. 181—182° gab eine Bromverb., $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}$, vom F. 218°, die aber im Gemisch mit vorstehender Verb. keine Depression des F. zeigte). — 1-Äthyl-5-methyl-3-pyrazolon, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Analog mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Nadeln aus W., F. 135 bis 136°. — Bromid, F. 39°. — 1-Methylphenylpyrazolon, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Aus dem 3-Phenyl-5-pyrazolon vom F. 236° mit NaOCH_3 und Toluol-p-sulfosäuremethylester. Krystalle aus W., F. 165°, Kp.₆₀ 230—245°. Gibt mit POCl_3 das Methylphenyl-

chlorpyrazol vom F. 96°. Neben vorstehendem entsteht in geringer Menge ein anderes *Methylphenylpyrazolon*, $C_{10}H_{10}ON_2$, vom F. 96°, das mit $POCl_3$ verharzt. Das oben beschriebene 1,5-Dimethyl-3-pyrazolon vom F. 173° gibt mit $POCl_3$ 1,5-Dimethyl-3-chlorpyrazol vom F. 46–47°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2959–71. 14/10. [5/8.] 3990. 9/12. [13/11.] 1922. Frankfurt a. M., Pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. Henrich, *Über einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazolderivaten*. II. (Unter Mitwirkung von H. Suntheimer und C. Steinmann.) (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2492; C. 1922. I. 33.) Zur Prüfung der Frage wurden die Derivv. aus Kresorcin hergestellt. Aus ihm sind die Nitroderivv. (I.) u. (II.) erhältlich, die bei der Red. die entsprechenden Amine liefern. Aus ihnen wurden die Benzoxazole (III.) u. (IV.) erhalten. Wie zu erwarten, zeigte nur (IV.) in alkal. Lsg. Fluorescenz. Die (IV.) entsprechende Verb. mit CH_3 in μ -Stellung gab keine. Die Beobachtungen bilden also eine Bestätigung der früher mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten. Bei dem Aminophenol aus (II.) war noch von Interesse, ob und wie die Stellung der CH_3 -Gruppe den Verlauf der Autoxydation beeinflusst, da von den Aminoorcinen (V.) u. (VI.) nur das zweite bei der Autoxydation in schwach alkal. Lsg. orcin- und lackmusähnliche Verbb. liefert, β -Aminoresorcin dagegen ebenfalls nicht. Das hier erhaltene Oxydationsprod. gleicht nicht dem des Aminoorcins und gibt auch nicht den charakteristischen Farbenumschlag der Lackmusfarbstoffe. — Die Darst. (aus m-Toluylendiamin) von Kresorcin (vgl. SCHIFF u. OSTROGOVICH, LIEBIGS Ann. 293. 371; C. 97. I. 89; WALLACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2831) aus Toluol F. 105–107°, wurde verbessert. Bei Darst. aus Nitrotoluidin durch Diazoverkochung, Red. u. ernente Diazoverkochung sind die Ausbeuten nicht so gut. — Nitrosokresorcin, $C_6H_2(CH_3)(OH)^2(NO)$, $(OH)^2$, $(OH)^4$, $(NO)^5$, $C_7H_7O_3N$, K-Salz aus Kresorcin in A. mit KOH u. Amylnitrit, feurigrote Krystalle. Freie Verb. hellgelbes Pulver, aus verd. A. Dunkelfärbung und Sintern bei 146°, zwischen 175° u. 180° starke Dunkelfärbung u. Zers., je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit. Ll. in k. Aceton, wl. in W., swl. in k. Bzl. u. Chlf., kaum in Casolin u. Ä. Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosork. Red. liefert das gleiche Aminokresorcin, wie das Nitrokresorcin (II.) — *o,o'*-Dibenzoylnitrosokresorcin, $C_{21}H_{15}O_6N$, nach SCHOTTEN-BAUMANN. M. mit A. ausgekocht, aus Bzl.-Lsg. F. 146–153°, mäßig l. in k. Bzl. u. Eg., ll. in h.; wl. in Gasolin, h. leichter; sl. in k. Chlf. Mit alkoh. Kali Verseifung. — Nitrokresorcin (I.), $C_7H_7O_4N$, aus Kresorcin in Ä. mit roter rauchender HO_3 . Prod. mit Dampf flüchtig. Hochrote Nadeln, aus verd. A. F. 111°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg., PAe., k. Sodalsg. — Nitrokresorcin (II.), bei der Dest. mit Dampf nicht flüchtig, orange gelbe Nadeln, aus Gasolin, Bzl. oder Lsg. F. 118–119°, ll. in k. A. und in Sodalsg. — Aminokresorcinchlorhydrat $C_6H_2(CH_3)(OH)^2(OH)^4(NH_2HCl)^5$, $C_7H_7O_3N$, HCl, aus Nitrosokresorcin mit $SnCl_2$ u. konz. HCl wie auch durch Red. von (II.). Aus konz. HCl grauweiße Nadeln. In



verd. wss. Lsg. mit $FeCl_3$ tief rotbraune Färbung, verblaßt bald zu gelbbraun; ähnliches Verh. gegenüber Bichromatlg. u. H_2SO_4 . Mit verd. NaOH anfangs freie Base, geht mit überschüssiger Lauge tiefblau in Lsg. Diese absorbiert O, färbt

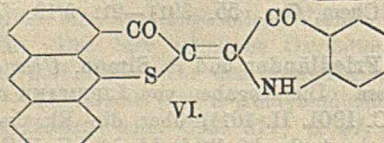
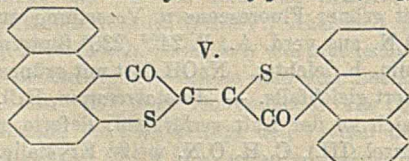
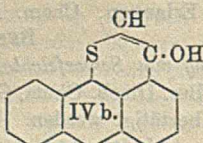
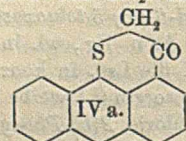
sich allmählich tiefrot. Gelbliches Zwischenprod., geht allmählich in Lsg. Rote Lsg. gibt nach völliger Oxydation beim Ansäuern einen braunroten Nd. — *2(μ)-Methyl-6-acetyloxy-5-toluoaxazol*, $C_{11}H_{11}O_3N$, aus Aminokresorcin, HCl aus (II) mit sd. Essigsäureanhydrid, dann Dest. Aus verd. A. Nadeln, F. 94°. Momentan l. in Bzl., Eg. u. Chlf., zll. in Gasolin u. PAe. Mit alkoh. Kali Verseifung zu *2(μ)-Methyl-6-oxy-5-toluoaxazol*, $C_9H_9O_2N$, aus Bzl. Nadeln, F. 221°, sl. in A. u. Eg., swl. in k. Gasolin u. Chlf., leichter beim Erhitzen. — *2(μ)-Phenyl-6-benzoyloxy-5-toluoaxazol*, $C_{21}H_{15}O_3N$, aus dem Chlorhydrat aus (II) mit sd. Benzoylchlorid u. Dest. Aus A. Krystalle, sintern bei 163°, schm. bei 164–165°, ll. in Chlf., wl. in k. Bzl., A., Gasolin u. Eg., h. leichter. Unl. in k. wss. HCl u. KOH. H. alkohol. Kali löst gelbgrün mit grüner Fluorescenz u. Verseifung zu *2(μ)-Phenyl-6-oxy-5-toluoaxazol* (IV.), $C_{14}H_{11}O_2N$, aus verd. A., F. 242° (236° Sintern), sl. in Ä., A. u. Eg., wl. in k. Bzl. u. Gasolin, h. leichter. NaOH löst mit grüner Fluorescenz, die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert gleichfalls. — *Aminokresorcin*, HCl, aus Nitrokresorcin (I.) weiße Nadeln, feucht sich an der Luft verfärbend, lieferte mit Benzoylchlorid *2(μ)-Phenyl-4-oxy-5-toluoaxazol* (III.), $C_{14}H_{11}O_3N$, weiße Krystalle, in Alkali ohne Fluorescenz l. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3911–21. 9/12. [4/11.] 1922. Erlangen, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

P. Friedländer und A. Simon, *Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anthracen*. Die Angaben von LIPPMANN und POLLAK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2767; C. 1901. II. 1011) über die Rk. konnten nicht bestätigt werden. Vf. erhielten ein Anthryl-9-dithiochlorid, $C_{14}H_9S_2 \cdot S \cdot Cl$ (I.), verschieden von der Verb. jener Autoren. Die Konst. ergibt sich aus der B. von Anthrachinon bei der Oxydation. $(CH_3)_3NH$ lieferte Verb., $C_{14}H_9S_2N(CH_3)_2$ (II.), Natriumsulfit das Na-Salz der Säure, $C_{14}H_9S_2 \cdot SO_3H$ (III.), durch Red. entsteht 9-Anthrylmercaptan. Ein sicherer Beweis für die Existenz des letzteren in 2 isomeren Formen, wie beim 9-Anthranol (K. H. MEYER, LIEBIGS Ann. 379. 37; C. 1911. I. 886) war nicht zu erbringen, die Verb. verhält sich wie ein n. Mercaptan. Oxydation liefert das Disulfid, Rk. mit Halogenalkylen in Ggw. von Alkalien und analogen reaktionsfähigen Cl-Derivv. erfolgt leicht und glatt. Einw. von $ClCH_2COOH$ führt zur Anthryl-9-thioglykolsäure, die sich zu der Verb. IVa bezw. IVb kondensieren läßt. Diese entspricht im Verb. dem analogen Oxy-(1,8-naphthopenthiophen) (FRIEDLÄNDER und WOROSHOW, LIEBIGS Ann. 388. 22; C. 1912. I. 1563). Oxydation liefert den Indigo (V.), Einw. von α -Isatinanilid den Thioindigo (VI.). Beide Farbstoffe, von wesentlich geringerer Beständigkeit als die 5-gliedrigen Indigoide, sind in Leukoverbb. überföhrbar, die sich an der Luft leicht wieder oxydieren. Die Nuance ist, gegenüber den analogen Naphthalinderivv. stark nach grün verschoben.

Versuche. *Anthryl-9-dithiochlorid* (I.), beim Durchröhren von Anthracen mit S_2Cl_2 . Mit PAe. gewaschen, aus CS_2 gelblichrote, glänzende Krystalle, F. 117–118° (Zers.); ll. in den gebräuchlichen Mitteln außer PÄ., besonders CS_2 , bei längerem Erwärmen damit Zers. unter HCl-Entw., ebenso mit wasserhaltigen Mitteln, wie A., Eg. Aceton. Auch wss. schwache Alkalien und Basen zers. leicht und vollständig. Mit NH_3 und aromat. Basen, wie Anilin, Toluidin B. gelbroter Harze. — *9-Anthryl-dithiodimethylamin* (II.), Darst. in Ä. Gelbe Prismen, F. 70–71°, ll. in Ä., Chlf. und NaOH, unl. in W. u. A., ebenso das Peripid. — *9-Anthryl-thioschwefelsäure* (III.). Na-Salz, beim Schütteln des Dithiochlorids mit konz. Lsg. von Natriumsulfit. Gelbliche Blättchen, in W. ll., daraus, mit wenig NaCl fällbar. Ba-Salz, $(C_{14}H_9O_3S_2)_2Ba$, farblose Blättchen, scheinbar wasserhaltig, werden im Exsiccator citronengelb. Freie Säure, farblose Nadelchen, in W. ll., in verd. HCl wl., daraus umkrystallisierbar. Bei längerem Erwärmen damit B. von Disulfid, auch beim Erwärmen mit NaOH; im Filtrat Thiosulfat. — *9-Anthrylmercaptan*, aus (I.) in sd. CH_3OH (1 Stde.) mit Na_2S . Na-Salz, orangegelbe Blättchen, aus der h. Lsg. mit NaCl-Lsg. ab-

geschieden, ll. in W. Lsg. unter Vermeidung von Luftzutritt in verd. Essigsäure filtriert gibt freies Mercaptan, orangegelber Nd., ll. in den üblichen organ. Mitteln, außer PAe. Oktaeder, F. 90—91°. Die sehr verd. Lsg. in Eg. fluoresciert stark blau. Wird schnell in Ggw. von Alkali oxydiert, sofort durch $K_2Fe(CN)_6$ oder Jodlsg. Methyläther, mit verd. NaOH u. $(CH_3)_2SO_4$. Aus PAe. Nadeln, F. 153°, ll. in den üblichen Mitteln. — 9-Anthryldisulfid, $C_{28}H_{18}S_2$, aus Xylol glänzende orangegelbe Krystalle, in h. Lsg. tief orangerot (vgl. ähnliches bei andern Disulfiden, LECHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 577; C. 1920. II. 45). Olivgelb l. in konz. H_2SO_4 , beim Erhitzen schwarzbraun unter SO_2 -Entw., wird schwer reduziert, am leichtesten von Na_2S -Lsg. bei 120—130°. — Anthryl-9-thioglykolsäure, $C_{16}H_{12}O_2S$,



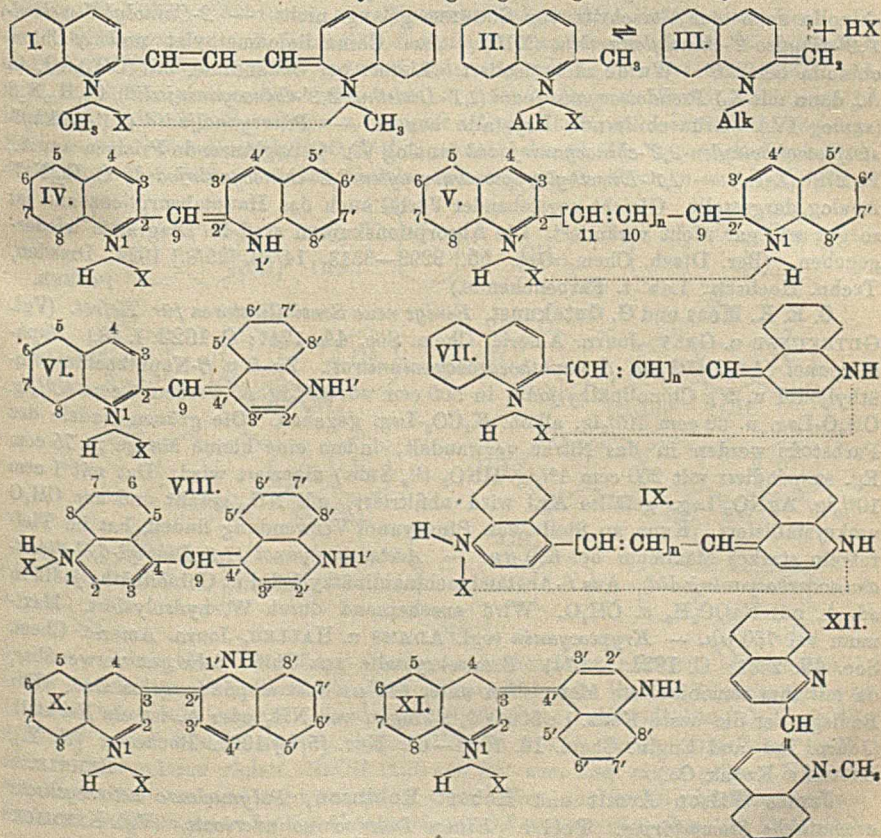
aus rohem Mercaptan-Na in alkal. Lsg. mit $ClCH_2COONa$. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 164°, ll. in den üblichen organ. Mitteln außer PAe., spurenweise in sd. W. Konz. H_2SO_4 löst braun unter Zers., $ClSO_3H$ gibt teilweise (V). In W. ll. Salze mit NH_3 und Leichtmetallen, dünne Blättchen, besitzen großes Kristallisationsvermögen. Methyl ester, aus CH_3OH gelbe Nadelchen, F. 67°. — Anthryl-9-thioglykolsäurechlorid, mit PCl_5 in sd. PAe. gelbe Nadeln, verhältnismäßig beständig, mit W. nur langsame Zers. — Amid, farblose Nadeln aus A., Sintern bei 197° ohne F., unl. in W., Ä., PAe., l. in w. Bzl., ll. in h. verd. A. — 1-Keto-1,9-anthracenopenthiophen (IV a), $C_{16}H_{10}OS$, aus Thioglykolsäure mit P_2O_5 in sd. Bzl., schon k. mit Schwefelsäurechlorhydrin in indifferenten Lsgg., beste Darst. aus dem Säurechlorid in sd. PAe. mit $AlCl_3$. Ziegelrote glänzende Kryställchen, F. 150—152°, swl. in A. und Ä., niedrig sd. Lsg., ll. in h. Bzl.-KW-stoffen, Eg., Essigester und CS_2 . Starke gelbgrüne Fluorescenz in organ. Fl., namentlich in starker Verd. In konz. H_2SO_4 braunrot l., bei längerer Einw. und Erwärmen Zers. Mit $ClSO_3H$ olivgrüne Lsg. unter teilweiser Zers. Mit wenig NaOH in alkoh. Suspension rote Lsg., wird an der Luft intensiv blaugrün. Nd. amorpher Flocken. Unl. auch in hochsd. Mitteln. In konz. H_2SO_4 blaugrün l. Alkal. Red., Na_2S oder $NaHSO_4$ in Ggw. von etwas Ä. geben ein in W. unl. Leukoderiv., das sich an der Luft sofort oxydiert. Oxydation in alkal. Lsg. scheinbar ähnlich anomal, wie beim Oxythionsaphthen (FRIEDLÄNDER und KIELBASINSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3100; C. 1911. II. 1932). — Bis-(1,9-anthracenopenthiophen)-indigo (V), $C_{32}H_{16}O_2S_2$, aus IV. beim Erhitzen mit wenig Nitrobenzol; schwarzgrüne Nadeln, aus Eg., wl. in den gebräuchlichen niedrig sd. Mitteln. — Anthracenopenthiophenindolindigo (VI), $C_{24}H_{13}O_2SN$, Darst. mit w. Pyridin. Dunkle Nadeln, aus Pyridin, Chinolin oder Tetrachloräthan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3969—80. 9/12. [2/11.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochemie. Darmstadt, Techn. Hochschule, Inst. f. organ. Chemie.)

BENARY.

J. Lindner, Verlauf der Chinaldinsynthese beim Amino-6-chinolintetrahydrid und Amino-6-kairolin. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 421—38. [20/10.* 1921.] — C. 1922. III. 723.)

PFLÜCKE.

W. König, *Über die Konstitution der Pinacyanole, ein Beitrag zur Chemie der Chinocyanine*. Im Gegensatz zu den Cyaninen, Isocyaninen u. Pseudoisocyaninen, abgesehen von den Xantho- und Erythroapocyaninen, über die demnächst berichtet werden soll, sind die *Pinacyanole*, besonders wertvolle blaue bis grünblaue Sensibilisierungsfarbstoffe, ihrer Konst. nach noch nicht sicher aufgeklärt. Vf. zeigt, daß die von MILLS und HAMER (Journ. Chem. Soc. London 117. 1550; C. 1921. I. 735) angenommene Formel I. richtig ist. Der Beweis konnte auf spektrograph. Wege und durch synthet. Aufbau geführt werden. Die Synthese beruht darauf, daß Chinaldiniumsalze (II.) mit Orthoameisensäureester kondensierbar sind, indem sie (unter Halogenwasserstoffabspaltung) als *N-Alkyl- α -methylendihydrochinoline* (III.) ebenso reagieren wie Indole mit freier β -Stellung. Der aus Chinaldinjodäthylat und Orthoameisensäureester bei Ggw. von Essigsäureanhydrid, $ZnCl_2$, usw. entstehende Farbstoff ist identisch mit dem Höchster *Pinacyanoljodid*. Vf. geht dann näher auf den vermutlichen Mechanismus dieser neuen wie auch der alten Pinacyanolrk. ein. Er nimmt an, daß aus $HC(OC_2H_5)_2$ zunächst das hypothet. Halogenderiv. $HC(OC_2H_5)_2X$ entsteht, das sich an die Methylenbase III. addiert. In analoger Weise verläuft die Rk. offenbar auch bei der Formaldehydmethode, indem durch die Einw. des Alkalis zunächst die Methylenbase entsteht. Hiernach sind Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, bei dem alten Verf. unentbehrlich u. können nicht durch ein beliebiges alkal. Oxydationsmittel ersetzt werden. Wenn Chinaldiniumsalze allein bei alkal. Oxydation geringe Mengen von Pinacyanolen bilden,



so erklärt sich das aus der Annahme, daß Formaldehyd durch Autoxydation der Methylbase entsteht.

Zum Schluß macht Vf. Vorschläge für die Nomenklatur der Cyaninfarbstoffe im weitesten Sinne. Für die wissenschaftliche Bezeichnung soll unter Ausschaltung der zahlreichen Trivialnamen nur der Ausdruck „Chinocyanine“ bestehen bleiben als Oberbegriff für die am N nichtmethylierten Salze von *Chinolyldihydrochinolylenmethanen*, die zunächst in den drei Spielarten IV., VI. u. VIII. auftreten können. [Analog kann man die von α -Methylenbenzothiazolen, bezw. α -Methylindoleninen abgeleiteten Cyanine als *Benzothiazolocyanine* (kurz: *Thiocyanine*), bezw. als *Indoleninocyanine* (kurz: *Indocyanine*) bezeichnen. Hierzu kommen die gemischten *Thiochino-* und *Indochinocyanine*, die verwandten *Isochinocyanine* u. *Disochinocyanine* (mit Isochinolinkernen) und die abweichend konstituierten *Apochinocyanine* (X. und XI.)] Von allen diesen Typen (IV., VI., VIII. usw.) leiten sich weitere dadurch ab, daß n-Vinylengruppen streptomatisch zwischen die Chinolreste treten, die man als *Streptomono-*(di, tri usw.)-*vinylenchinocyanine* (V., VII., IX) bezeichnen kann. Z. B. wäre *Äthylrot* = 1,1'-Diäthyl-2,4'-chinocyaninnitrat (analog VI.), *Pinaverdol* = 1,6,1'-Trimethyl-2,4'-chinocyaninjodid, *Pinacyanol* = 1,1'Diäthylstreptomono-vinyl-2,2'-chinocyaninchlorid (analog V.) und *Dicyanin* = 1,1'-Diäthyl-4,6,2',6'-tetramethylstreptomono-vinyl-2,4'-chinocyaninjodid (analog VII.).

Versuche. Die Synthese des 2,2'-*Dichinolylmethans* aus Chinaldin u. α -Chlorchinolin nach der Vorschrift von SCHEIBE gelang nicht. — 2-*Chinolyl-1'-methyl-1',2'-dihydro-2'-chinolylenmethan* (XII). Aus Chinaldinjodmethylat und α -Chlorchinolin bei 210°. Wurde nicht isoliert. Liefert bei Behandlung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in Ä., dann mit KJ *Pseudoisocyaninjodid* (1,1'-*Dimethyl-2,2'-chinocyaninjodid*), $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{J}$ (analog IV.). Grünschillernde Krystalle aus A. — *Pinacyanoljodid* (1,1'-*Diäthylstreptomono-vinyl-2,2'-chinocyaninjodid* (analog V.). Grünglänzende Prismen aus A., F. 278° (Zers.). — 1,1'-*Dimethylstreptomono-vinyl-2,2'-chinocyaninjodid*, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{J}$. Analog dargestellt. Gleich vorstehender Verb., auch das Hauptabsorptionsband ist so gut wie gar nicht verändert. Die Absorptionskurven sind im Diagramm wiedergegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3293—3313. 14/10. [25/8.] 1922. Dresden, Techn. Hochsch., Lab. f. Farbenchemie.)

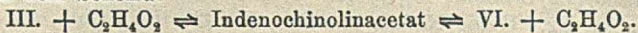
POSNER.

C. E. K. Mees und G. Gutekunst, *Einige neue Sensibilisatoren für Tiefrot*. (Vgl. GUTEKUNST u. GRAY, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1741; C. 1923. I. 88.) *Naphthocyanol* (1,1'-*Diäthyl-di- β -naphthocarbocyaninnitrat*). Zu 5 g β -Naphthochinaldinäthyljodid u. 5 g Chinolinäthyljodid in 500 ccm sd. 95%ig. A. werden 4 ccm 40%ig. CH_3O -Lsg. u. 60 ccm 10%ig. alkoh. K_2CO_3 -Lsg. gegeben. Die grünen Nadeln des Farbstoffs werden in das Nitrat verwandelt, indem eine kleine Menge in 75 ccm Eg. suspendiert mit 200 ccm 1%ig. HNO_3 ($\frac{1}{2}$ Stde.) digeriert wird. Das mit 1 ccm 10%ig. AgNO_3 -Lsg. gefällte AgJ wird abfiltriert, mit NH_3 gefällt und aus CH_4O umkrystallisiert. Kann an Stelle von Pinacyanol Verwendung finden, hat im Tiefrot ein starkes Maximum bei 690 μ . — *Acetaminocyanol* (1,1'-*Diäthyl-6,6'-diacetaminocarbocyaninjodid*). Aus 6-Acetaminochinaldinäthyljodid u. Chinolinäthyljodid in sd. A. mit NaOC_2H_5 u. CH_3O . Wird anscheinend durch W. hydrolysiert. Maximum bei 730 μ . — *Kryptocyanin* (vgl. ADAMS u. HALLEB, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2661; C. 1921. I. 574). Bronzekrystalle aus Chlf. Sehr gut verwendbar, da mit ihm sensibilisierte Materialien unter 680 μ fast empfindungslos sind. Für Badlsg. ist die beste Konz. 1 : 500 000, Zufügen von NH_3 oder A. ist ein Nachteil. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1060—61. Nov. [5/7.] 1922. Rochester [N. Y.], EASTMAN Kodak Co.)

BEHRLE.

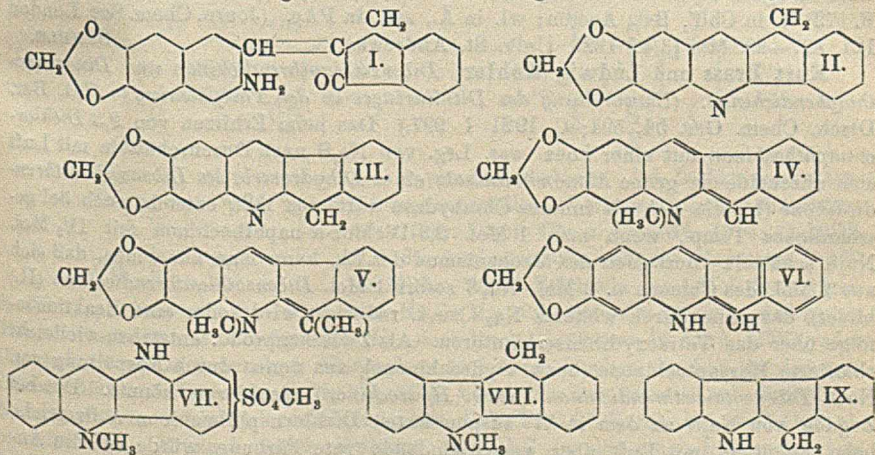
James Wilson Armit und Robert Robinson, *Polynucleare heterocyclische aromatische Stammkörper*. Teil I. *Einige Indenochinolin-derivate*. (Vgl. KERMAK

und ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 121. 427; C. 1923. I. 398.) Vff. suchen Abkömmlinge des hypothetischen Pentamethins, $(CH)_5$, des nächstniederen Ringhomologen des Bzl., darzustellen, wozu ihnen der beste Weg über quaternäre Indenochinoliniumhydroxyde zu gehen schien. — 6-Aminopiperonal kondensiert sich mit α -, bezw. β -Hydrinden zu den Indenochinolininen II, bezw. III, im ersten Falle über das Keton I, im zweiten Falle direkt. Die Zers. des Methylsulfats von II. mit Alkali in wss. Lsg. ergibt eine Verb. zweifelhafter Konst., während bei III. die tief purpurrote Anhydrobase IV. entsteht. Diese addiert CH_3J an das Stickstoff-Äthylensystem, welche Verb. weiterhin in V. übergeführt werden kann. Da die Base III. mit Eg. (bezw. Ameisensäure) charakteristisch gefärbte Lsgg. gibt, in der Kälte purpurbraun (bezw. orange gelb), in der Hitze intensiv braunrot, führen Vff. dies auf Dissoziation des betreffenden Salzes unter B. der azonoiden Form VI. zurück nach dem Schema:



Bei II. waren ähnliche Färbungen nicht zu beobachten. Vff. bezeichnen Verb. von chinonartigem Typus, in denen $-N-$ eine $-CH-$ -Gruppe ersetzt, als azonoid, im Gegensatz zum azonoiden Charakter der wahren Benzolverb. Ein Beispiel von azonoid-azonoider Tautomerie geben SCHEIBE u. ROSSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 786; C. 1921. I. 903) im Falle des s. Dichinolylmethans.

Experimentelles. 6'-Nitro-3',4'-methylendioxy-2-benzyliden-1-hydrindon, $C_{17}H_{11}O_6N$. Aus 6-Nitropiperonal u. α -Hydrindon mit HCl in Eg. Gelbe Prismen aus Eg., F. 182°. — Nitrierung von Piperonylidenhydrindon lieferte diese Verb. mit einem Dinitroprod. — 6'-Amino-3',4'-methylendioxy-2-benzyliden-1-hydrindon, $C_{17}H_{13}O_6N$ (I). Aus 6-Aminopiperonal und α -Hydrindon mit wss.-alkoh. KOH wie auch durch Red. seiner Nitroverb. Aus A. tiefrote Nadeln, F. 227—228°, wl. in Bzl. u. Ä., läßt sich diazotieren u. kuppelt mit β -Naphthol. — 6,7-Methylendioxy-2,3-indeno-(1,2)-chinolin, $C_{17}H_{11}O_2N$ (II). Aus I. in sd. Eg. wie auch durch Red. des Nitroderiv. Schwach gelbe Nadeln oder hexagonale Prismen aus Eg., farblos



aus A. + Tierkohle. Verd. Lsgg. in Säuren fluorescieren hellblau. Hydrochlorid. Gelbe Nadeln aus W., Zers. ab 260°. Mercurichlorid. Swl. in Lösungsm. wie auch die Salze mit Salpeter-, Oxal- und Pikrinsäure. Methylsulfat, $C_{19}H_{17}O_6NS$. Schwach gelbe Nadeln aus A. + CH_3OH . F. 278,5° (Zers.). Die Lsgg. in W. oder A. fluorescieren violett, NaOH fällt aus der wss. Lsg. einen grünen Nd., der an der Luft braun und schwarz wird, dessen Zus. aus den Analyseergebnissen nicht zu ermitteln war. — 6,7-Methylendioxy-2,3-indeno-(2,1)-chinolin, $C_{17}H_{11}O_2N$

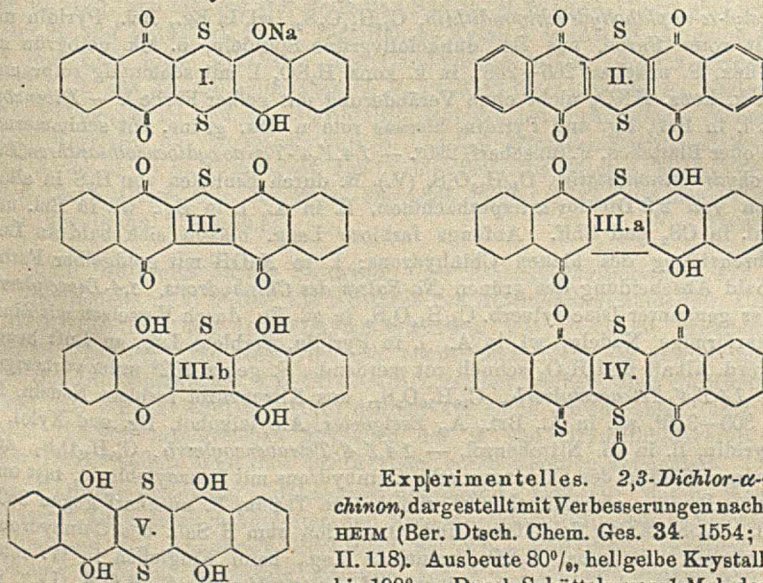
(III., bezw. VI.). Aus 6-Aminopiperonal u. β -Hydrindon. Schwach gelbe Nadeln aus Bzl., F. 215,5°, l. in organ. Lösungsmm. außer PAe. Das *Hydrochlorid* fluoresciert intensiv purpurrot. *Methylsulfat*, $C_{19}H_{17}O_6NS$. Aus A. gelbe Nadeln, Zers. ab 257°. *Methochlorid*. Zers. ab 195°, ganz schwarz bei 235°. Die beiden Methosalze fluorescieren äußerst intensiv rötlichviolett. — *Anhydro-6,7-methylenedioxy-2,3-indeno-(2,1)-chinolinmethylhydroxyd*, $C_{18}H_{13}O_2N$ (IV.). Aus Ä. oder Essigester hexagonale tief indigofarbene Prismen, F. 170°, hellpurpur l. in den meisten Lösungsmm. Spaltet mit sd. W. Methyl ab. — *Anhydro-6,7-methylenedioxy-2,3-(3-methylindeno)-(2,1)-chinolinmethylhydroxyd*, $C_{19}H_{15}O_2N$ (V.). Aus IV. mit CH_3J über das Chlorid. Aus Ä. purpurschwarze Prismen mit Bronzeglanz, Erweichen und Zers. bei 195°. Wird mit W. zum entsprechenden Methylchinoliniumhydroxyd hydrolysiert, fluoresciert intensiv in Säuren. *Hydrochlorid*, ockergelbe Prismen. — *6,7-Methylenedioxy-2,3-(3-ketoindeno)-(1,2)-chinolin*, $C_{17}H_9O_3N$. Aus 6-Aminopiperonal und 1,3-Diketo-hydrinden in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 242°, ll. in Chlf., wl. in A. oder Ä., fast unl. in PAe. Die gelbe Lsg. in verd. Säuren fluoresciert nicht. *Methylsulfat*, gelbe Prismen aus A. Zers. ab 266°, F. 275° (Zers.). Mit NaOH fällt ein karmoisinroter Nd. Red. führt anscheinend zum entsprechenden sek. Alkohol. — *Chindolinmethylsulfat*, $C_{17}H_{15}O_4N_2S$ (VII.). Aus Methylsulfat u. *Chindolin* (quantitativ erhalten durch Red. von *Flavindin* mit Na-Amalgam). Orange gelb, F. 242 bis 245°. Intensiv gelb l. in W., wl. in A. Mit Alkali fällt ein Nd., der aus Aceton mit der Zus. $C_{25}H_{35}O_4N_4$ (langsame Zers. bei 100°) auskristallisiert. — *Chindolinmethochlorid*, $C_{16}H_{13}N_2Cl$. Hellkanariengelb, wird orange bei 180–200°, F. 273° (Zers.). Gibt mit HBr das Bromid. — *1-Methyl-2,3-indeno-(1,2)-indol*, $C_{16}H_{15}N$ (VIII.). Aus α -Phenylmethylhydrazin und α -Hydrindon in Eg. + HCl. Farblose Platten aus A., F. 153,5°, l. in A., Bzl. oder Aceton, wl. in PAe. — *2,3-Indeno-(2,1)-indol*, $C_{15}H_{11}N$ (IX.). Aus Phenylhydrazin u. β -Hydrindon. Pyramiden aus Bzl., Zers. bei ca. 200°, F. 212–215°, ll. in organ. Lösungsmm., fluoresciert blaugrün in A. — *1-Methyl-2,3-indeno-(2,1)-indol*, $C_{16}H_{13}N$. Aus A. Prismen, F. 172°, l. in Chlf., Bzl., Aceton; wl. in Ä., swl. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London 121. 827–39. Mai [3/4.] 1922. Univ. St. Andrews.)

BEHRE.

Kurt Brass und Ludwig Köhler, *Dibenzothianthrendichinon und Dinaphthothiophendichinon*. (Umwandlung des Dithiinringes in den Thiophenring.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 594; C. 1921. I 997.) Das beim Erhitzen von 2,3-Dichlor- α -naphthochinon mit einer konz. wss. Lsg. von Na_2S nach Durchschütteln mit Luft sich abscheidende grüne *Mononatriumsalz* einer *Dihydroverb. des Dibenzothianthrendichinons* (I), die sich als inneres Chinhydrin auffassen läßt, entsteht auch bei gewöhnlicher Temp, wenn man 1 Mol. 2,3-Dichlor- α -naphthochinon mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Na_2S schüttelt. Bezüglich des Mechanismus der Rk. kann man annehmen, daß sich aus 2 Mol. des Chinons u. 2 Mol. Na_2S sofort 1 Mol. *Dibenzothianthrendichinon* (II) bildet, das dann durch weiteres Na_2S zu I. reduziert wird, oder eine Reaktionsfolge über das Tetraoxydibenzothianthren. Als Zwischenprodd. entstehen vielleicht chlorierte Mercaptochinone (bezw. Hydrochinone), aus denen durch Abspaltung von NaCl *Dibenzothianthrendichinon* (bezw. *Hydrochinon*) resultieren könnte. Die bei Zugabe von Na_2S zu dem in W. suspendierten Dichlor-naphthochinon auftretende, beim Schütteln mit Luft aber verschwindende rote Färbung würde auf die Anwesenheit dieser Mercaptoverb. zurückzuführen sein. Der Dithiin- oder Biophenring in II. ist wenig beständig, er läßt sich bei höherer Temp. leicht unter Abspaltung von S in Dinaphthothiophendichinon (III.) überführen; die Darst. des dem Dibenzothianthrendichinon zugrunde liegenden Dibenzothianthrens hat sich seiner Unbeständigkeit wegen nicht durchführen lassen. Mit rauch. H_2SO_4 zeigt Dibenzothianthrendichinon Halochromie ohne Oxydationsercheinung; diese Salzbildung, ebenso wie die der Dihydroverb. kann auf B. von *Oxoniumsulfaten* zurückgeführt

werden. Durch Oxydation mit konz. HNO_3 entsteht aus dem Dichinon das gelb gefärbte *Dibenzothianthrendichinonsulfoxyd* (IV.), das durch Reduktionsmittel zu dem blauen inneren *Chinhydron* (I.) reduziert wird.

Die Farbaufhellung vom rotvioletten Dichinon zum gelbroten Sulfoxyd ist vielleicht auf die infolge Aufnahme von O an zweiwertigem S eintretende Vierwertigkeit des S zurückzuführen. Das Sulfoxyd zeigt große Neigung, den Sauerstoff tragenden Schwefel abzuspalten, es läßt sich beim gelinden Erwärmen mit HNO_3 überführen in *Dinaphthothiophendichinon* (III.), welches sich zu der grünen *Dihydroverb.* III.a reduzieren läßt. Letztere liefert analog I. ein *Monoalkalisalz*, aber im Gegensatz zu I., bei dem beide OH-Gruppen gleichmäßig acetyliert wurden, ein *Monoacetyl-deriv.*, wodurch sich die in bezug auf S verschiedene Stellung der OH-Gruppen deutlich zeigt; es konnte jedoch nicht festgestellt werden, welche der beiden OH-Gruppen acetyliert worden war. Mit der Acetylierung war eine Farbaufhellung verbunden. Die Ansicht, daß der Dithiinring schwächere chromophore Eigenschaften besitzt als der Thiophenring, wurde unter anderem gestützt durch Darst. von Tetraacetylverb. von III.b, die schwach gelb gefärbt waren im Gegensatz zu den farblosen Tetraacetylverb. der Dibenzothianthrenreihe.



Experimentelles. *2,3-Dichlor- α -naphthochinon*, dargestellt mit Verbesserungen nach A. BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**: 1554; C. 1901. II. 118). Ausbeute 80%, hellgelbe Krystalle, F. 189 bis 190°. — Durch Schütteln von 1 Mol. des vorigen

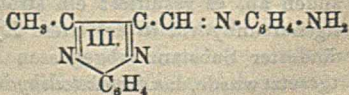
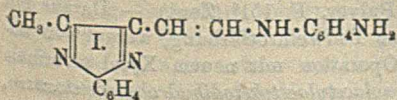
in W. suspendiert mit krystallisiertem Na_2S ($1\frac{1}{2}$ Mol.) entsteht zunächst das grüne *Mononatriumsalz des Chinhydrons* (I.), das durch Eintragen in verd. HNO_3 oder Chromsäure in das freie blaue *Chinhydron* und durch Kochen der Lsg. in das rote *Dibenzothianthrendichinon*, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$ (II.), übergeht; aus Nitrobenzol dunkelrote Nadeln, u. Mk. rotviolett erscheinend, aus Bzl. F. 302° (Zers.), bei 280° Dunkelbraunfärbung. B. auch durch Einleiten von H_2S in eine alkal. Suspension von *2,3-Dichlor- α -naphthochinon*, wobei zunächst das entsprechende Hydrochinon als gelblichweißer Brei entsteht, der zum Chinon oxydiert wird, aus dem Filtrat, das noch I. enthält, kann noch eine kleine Menge Chinon gewonnen werden. Das Chinon ist unl. in Ä., CS_2 , Aceton, Chlf. , CH_3OH , Essigester, A., Bzl., Toluol und Lg.; wl. in Xylol, l. in Tetrachloräthan, ll. in sd. Pyridin, Anilin und Chinolin mit tieferanger Farbe; beim Kochen der Nitrobenzollsg. Zers. in S und Dinaphthothiophendichinon (III.), welche Verb. auch beim Erwärmen von II. mit konz. H_2SO_4

auf 150–170° entsteht. Von verd. HNO_3 wird II. beim Kochen nicht verändert, mit k. konz. HNO_3 goldgelbe Lsg. unter B. des Sulfoxyds (IV.), mit sd. konz. HNO_3 entsteht H_2SO_4 und III.; reagiert nicht mit HCl , NaOH , Br und Bisulfit; mit alkal. H_2O_2 Zers. Mit Na_2S oder alkal. Hydrosulfit zur goldgelben Lsg. des Na-Salzes des entsprechenden Hydrochinons (V.), verküppbar, ungebeizte Baumwolle schwach anfärbend, Zn-Staub oder Fe-Feile in Eg., sowie $\text{Sn} + \text{HCl}$ bei Zusatz von Eg. reduzieren II. zum Chinhydrone (vgl. I.), teilweise auch zum Hydrochinon (V.). Durch Essigsäureanhydrid und Zn-Staub oder Eisenfeile entsteht die Tetraacetylverb. von V.; alkoh. Alkalien wirken ebenfalls reduzierend, unter gleichzeitiger Zers. — α -Naphthochinon- α -naphthohydrochinondithiin, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$ (vgl. I.), durch Verreiben mit HCl oder H_2SO_4 des aus 2,3-Dichlor- α -naphthochinon und Na_2S entstehenden grünen Reaktionsprod., aus Nitrobenzol tiefblaue Nadeln, durch Luftoxydation oft mit rotem Chinon (II.) verunreinigt, oxydiert sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zu II. und hat dann dessen F. 302°, unl. in niedrig sd. Lösungsm., l. in Nitrobenzol und Pyridin mit tiefblauer Farbe, in k. konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe l., beim Eingießen in W. unverändert abgeschieden; beim Verreiben mit verd. NaOH entsteht das grüne Na-Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_4\text{S}_2\text{Na}$ (L). — α -Naphthochinon-*O,O*-diacetyl- α -naphthohydrochinondithiin, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$, wl. in Eg., Bzl., Pyridin und Xylol mit roter Farbe, aus Eg. dunkelolivgrüne Spindeln, u. Mk. gelbgrün mit rotem Reflex, F. unscharf 265–268°, in k. konz. H_2SO_4 l. mit schmutzig rotbrauner Farbe, in k. konz. HNO_3 nicht ohne Veränderung mit gelber Farbe l. — *Dibenzoylverb.*, rot l. in Bzl., Eg. und Pyridin, hieraus rote u. Mk. grüne, rot schimmernde Stäbchen oder Blättchen, F. (unscharf) 290°. — *1,4,1',4'-Tetraoxydibenzothianthren*(*Bis- α -naphthohydrochinondithiin*), $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (V.). B. durch Einleiten von H_2S in alkal. Suspension von 2,3-Dichlor- α -naphthochinon, ll. in A., l. in Eg., wl. in Bzl. und Xylol, unl. in CS_2 und Chf . Anfangs farblose Lsgg. bläuen sich bald an Luft unter Abscheidung des blauen Chinhydrone; l. in NaOH mit goldgelber Farbe, woraus bald Abscheidung des grünen Na-Salzes des Chinhydrone, *1,4-Diacetylverb.* aus vorher genannter Diacetylverb. $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$ in sd. Eg. durch Versetzen mit Zinkstaub, haarförmige Nadeln, wl. in A., l. in Pyridin, farblose Lsg. an Luft bezw. mit sd. verd. Alkali und H_2O_2 schnell rot werdend. F. gegen 262° unter vorheriger Zers. — *1,4,1',4'-Tetraacetylverb.*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$, aus Nitrobenzol farblose Nadeln, F. unscharf 300–340°, wl. in Ä., Bzl., A., Essigester, Amylalkohol, Eg. und Xylol, l. in sd. Pyridin, ll. in sd. Nitrobenzol. — *1,4,1',4'-Tetrabenzoylverb.*, $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2$, aus alkal. Hydrosulfitküpe des Dichinone oder Chinhydrone mit Benzoylchlorid, fast unl. in Eg., l. in Pyridin oder Nitrobenzol, rhombische Tafeln, F. unscharf gegen 360°, durch sd. alkoh. KOH Verseifung und Oxydation zum K-Salz des Chinhydrone, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 braunrote Lsg., beim Eingießen in W. rotes Dichinon abscheidend. — *Dibenzothianthren*dichinonsulfoxyd, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_5\text{S}_2$ (IV.), in quantitativer Ausbeute durch Verreiben von 1 g Dibenzothianthren-dichinon mit 6 ccm HNO_3 (D. 1,52) verd. mit 1 ccm W., nicht ohne Zers. umkrystallisierbar, gelbe Nadeln, hygroskopisch, bei höherer Temp. unbeständig, zur Umwandlung in III. neigend, daher ohne scharfen F. (ca. 270°), bei 170° Zers. unter Braunfärbung und Abspaltung von SO_2 u. H_2S . In Eg.-HBr-Lsg. schon in der Kälte wie in w. NaOH Red. zu II.; durch gelindes Erwärmen mit Eg. und Zn-Staub entsteht Chinhydrone I.; aus der zum Kp. erhitzten Eg.-Lsg. entsteht beim Versetzen mit Zn-Staub Chinhydrone III. a; mit Eg.-HJ oder Eg. u. SnCl_2 Red. zum Chinhydrone I.; mit alkal. Hydrosulfit goldgelbe Küpe, woraus bei Oxydation Dibenzothianthren-dichinon (II.). In k. konz. H_2SO_4 goldgelb l., mit rauchender H_2SO_4 (15% SO_3) braungelbe Lsg., beim Eingießen in W. Nd. von II. — *Dinaphthothiophen*dichinon, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$ (III), durch Oxydation von Dibenzothianthren-dichinon mit rauchender HNO_3 (D. 1,52), gelbe Nadeln aus Eg. oder Tetrachloräthan, F. 278°, sublimiert

oberhalb dieser Temp., ll. in h. Nitrobenzol, Pyridin, Tetrachloräthan, l. in Eg. und Bzl, Pyridinlsg. gelbrot gefärbt, übrige Lsgg. gelb; mit alkal. Hydrosulfit rotgelbe Küpe; Na-Salz von III.b enthaltend, wo Luft Zutritt Na-Salz von III.a; beim Kochen der Eg.-Lsg. mit Zn-Staub entsteht III.b; in sd. verd. NaOH tiefrot l., beim Ansäuern verschwindet die Farbe; in k. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l., aus zum Kp. erhitzter konz. H_2SO_4 -Lsg. durch W. unverändert abcheidbar. — *α-Naphthochinon-α-naphthohydrochinonthiophen* (III.a) aus III. mit $SnCl_2$ in sd. Eg., fast unl. in niedrig sd. Lösungsm., grün l. in Pyridin und Nitrobenzol, Pyridinlsg. an Luft durch Oxydation gelbrot werdend, aus Nitrobenzol blaugrüne Nadeln, F. unscharf ca. 265° ; mit Alkali rot werdend, leicht acylierbar. *Monoacetylverb.*, $C_{23}H_{15}O_6S$, blaue, u. Mk. blaugrüne Stäbchen oder Tafeln, wl. in Bzl. u. Eg., l. in Pyridin und Nitrobenzol, F. ca. 290° (unscharf), l. in k. konz. H_2SO_4 unter Überführung in III.a *1,4-Diacetylverb.*, $C_{24}H_{14}O_8S$, aus Eg. hellrote Nadeln F. 254° (unscharf), wl. in A., l. in sd. Eg. oder Bzl., ll. in Pyridin, Tetrachloräthan u. Nitrobenzol, durch Kochen der Eg.-Lsg. mit Zn-Staub reduziert zum entsprechenden Diacetylhydrochinon. — *1,4,1',4'-Tetraoxydinaphthothiophen*, (III.b), beim Erhitzen der Eg.-Lsg. von III. mit HJ, hellgrüne Nadeln, ll. in sd. A. (Lsgg. sind unbeständig unter B. von III.a), wl. in sd. Eg., Bzl. u. Xylol, l. in Alkali als gelbe Küpe, die an der Luft rotes Alkalisalz des Chinhydrons bildet. *1,4,1',4'-Tetraacetylverb.*, $C_{28}H_{10}O_8S$, aus Eg. hellgelbe Platten, F. ca. 271° (Zers.), wl. in A., Essigester, Trichloräthylen, Xylol und Lg., Pyridinlsg. scheidet bei mehrtägigem Stehen dunkelblaue Krystalle ab (Monoacetylverb.?). *1,4,1',4'-Tetrabenzoylverb.*, wl. in Eg., Bzl. und Xylol, ll. in h. Nitrobenzol, aus Pyridin hellgelbe Büschel, F. ca. 330° (Zers.) — (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2543—68. 16/9. [12/6.] 1922. München, Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Otto Diels und Justus Petersen, *Über Äthoxymethyldiacetyl und ε-Äthoxy-β,γ-pentandion*. Vff. gelang die Synthese des *Äthoxymethyldiacetyls*, $C_8H_{10}O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$; die freie Oxymethylenverb. war nicht zu erhalten. Durch Ozonisierung der Äthoxymethylenverb. konnte zwar nicht der gewünschte *Aldehyd der α,β-Dioxobuttersäure*, $CH_3CO \cdot COCHO$, isoliert werden, aber ein Kondensationsprod. mit o-Phenyldiamin (III.) deutete auf seine Anwesenheit. Der Vers., den beim Diacetyl erfolgreichen Methoden der B. von Oxymethylenverb. auf den Methyläther seines Monoxims anzuwenden, ergab negative Ergebnisse.

Experimentelles. *Äthoxymethyldiacetyl*, $C_7H_{10}O_3$, durch Kochen von Diacetyl, Orthoameisensäureester und Essigsäureanhydrid; nach beendeter Rk. und Entfernung des Anhydrids Rückstand bei Kp.₁₀ 130° dest. Destillat tief gelb, Dämpfe olivgrün, gereinigte Fraktion von Kp.₁₀ $85-86^\circ$ dunkelgelbe Fl., von stechendem lackartigem Geruch, F. -10° , ll. in organ. Lösungsm., swl. in W.; beim Stehen verharzend, l. in Alkali mit brauner Farbe, l. in NH_4OH und starken Säuren. Mol.-Ref.: $n_D^{14,8} = 1,44950$, $M_C = 36,20$; $n_D^{14,3} = 1,46601$, $M_F = 37,34$; $D_4^{14,3} 1,0532$. — Mit o-Phenyldiamin entsteht das *Chinoxalin*, $C_{17}H_{16}N_4$ (I.), glänzende zinnoberrote Krystalle aus h. Pyridin, F. 183° , ll. in Eg. und Pyridin, l. in A., unl. in W. — *Monoanilamid* des Äthoxymethyldiacetyls, $C_{17}H_{16}ON_2$, weiße Nadeln, F. $187-188^\circ$, unl. in W. und Ä., ll. in A. und Eg., w. Aceton und Chlf. *Monophenylhydraron*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, aus sd. Acetonitril zu Büscheln verwachsene gelbbraune Stäbchen, F. 152° . — Mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht das



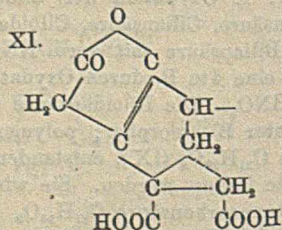
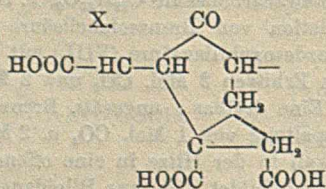
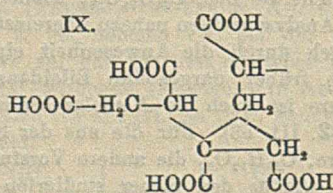
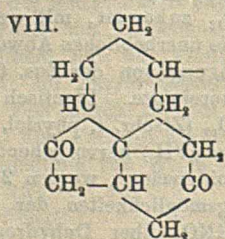
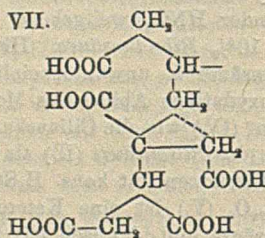
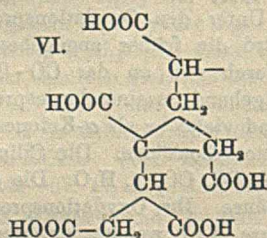
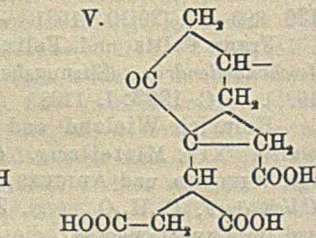
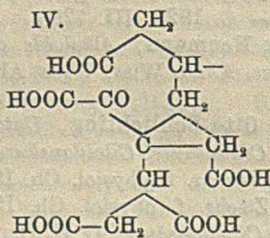
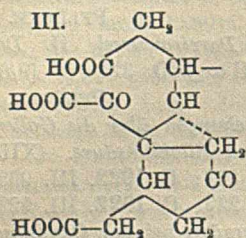
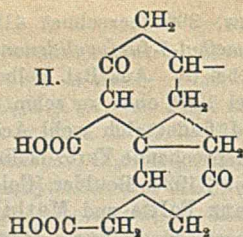
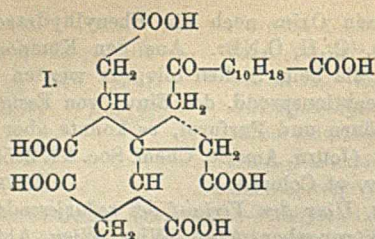
Mol.-Gew. 396 (berechnet 418). Gab kein Oxim noch ein Phenylhydrazon. — 2-Brommethyl-5-furfurylidenanthrilsäure, $C_{13}H_{10}O_3NBr$. Aus den Komponenten in Bzl. bei 0°. Aus Bzl. gelbe Krystalle, die beim Stehen olivgrün werden. Verkohlt bei 120° ohne zu schm. In den Reaktionsprodd. der Einw. von Essigsäureanhydrid findet sich wohl Acetanthrilsäure und Furfurol, es konnte aber keine (IV.) entsprechende Verb. isoliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2655—57. Nov. [5/9.] 1922. Boulder [Colorado], Univ. of Colorado.) BEHRLE.

Franz Faltis und Mathilde Krausz, *Über den Verlauf des reduzierenden Abbaues nach Emde beim Apomorphin.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II b. 130. 389—97. [20/10.* 1921.] — C. 1922. III. 725.) PFLÜCKE.

Franz Faltis und Felix Neumann, *Alkaloide der Pareirawurzel. II. Das Isochondodendrin.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II b. 130. 321—86. [9/6.* 1921.] — C. 1922. I. 1108.) PFLÜCKE.

Heinrich Wieland und Otto Schlichting, *Untersuchungen über die Gallensäuren.* XIV. Mitteilung. *Ciliansäure, Ciloidansäure und Biloidansäure.* (XIII.) vgl. WIELAND und ADICKES, *Ztschr. f. physiol. Ch.* 120. 232; C. 1922. III. 923.) *Ciliansäure*, $C_{24}H_{34}O_{10}$ (vgl. *Ztschr. f. physiol. Ch.* 120. 227; C. 1922. III. 922), und ihr Oxydationsprod., die *Ciloidansäure*, $C_{24}H_{34}O_{13}$, werden bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 weitgehend zerstört. Unter den Oxydationsprodd. finden sich etwa 10% *Biloidansäure*. Hierdurch wird die früher angegebene Struktur der *Ciloidansäure* I. unwahrscheinlich, da durch den an der CO-Gruppe einsetzenden oxydativen Abbau das Molekül weitgehend auseinander gesprengt würde. Die *Ciloidan-* (IV.) wie die *Ciliansäure* (III.) sind vielmehr als α -Ketocarbonsäuren aufzufassen, die *Biliansäure* (II.) als eine β -Ketocarbonsäure. Die *Ciliansäure* verliert beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 je 1 Mol. CO, CO_2 u. H_2O . Die entstandene Verb. $C_{22}H_{32}O_9$ (V.) ist eine Ketotetracarbonsäure. Ihr Oxydationsprod. ist eine Hexacarbonsäure und identisch mit *Biloidansäure* (VI.), welcher entgegen früheren Angaben nicht die Zus. $C_{23}H_{34}O_{12}$, sondern $C_{22}H_{32}O_{12}$ zukommt, mit welcher Annahme die Analysenzahlen nahezu übereinstimmen. Die unerheblichen Abweichungen erklären sich durch die Anwesenheit einer Beimengung von der Zus. $C_{24}H_{34}O_{10}$, welche die früher dargestellte *Biloidansäure* verunreinigte. Identisch mit der *Biloidansäure* ist auch die *Norsolanellsäure*, $C_{22}H_{32}O_{12}$ (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 119. 95; C. 1922. III. 53). Für die aus der *Solanellsäure* (VII.) hervorgehende *Brenzsolanellsäure*, $C_{22}H_{32}O_9$, die andere Vorstufe der *Biloidansäure*, werden 2 Formeln diskutiert. Außer den bisher studierten 3 Bildungsmöglichkeiten der *Biloidansäure*: 1. Oxydation der *Cholsäure* mit starker HNO_3 über *Dehydrocholsäure*, *Biliansäure*, *Ciliansäure*, *Ciloidansäure*, *Ketotetracarbonsäure* $C_{22}H_{32}O_9$, 2. Oxydation von *Biliansäure* mit verd. HNO_3 , 3. Oxydation von *Brenzsolanellsäure* existiert noch eine 4te B. durch Oxydation von *Brenzdesoxybiliansäure* (VIII.) mit rauchender HNO_3 . Die *Biloidansäure* spaltet beim Erhitzen 2 Mol. CO_2 und 2 Mol. H_2O ab unter B. amorpher, polymerer Prodd. Eine dreibas., ungesätt. *Brenzbiloidansäure* $C_{21}H_{28}O_8$ (IX.), entstanden durch Abspaltung von 1 Mol. CO_2 u. 2 Mol. H_2O , konnte isoliert werden. Sie wird durch Alkali in der Hitze in eine offene, gesätt. *Ketotetracarbonsäure* $C_{21}H_{30}O_9$ verwandelt und bildet sich aus *Biloidansäure* IX. über eine *Ketotetracarbonsäure* X.

Veress. *Biloidansäure*, $C_{22}H_{34}O_{12}$. B. durch Oxydation von *Ciloidansäure* mit HNO_3 (D. 1,52). Ausbeute 0,6 g aus 5 g. Die kugelförmigen Krystallwarzen werden aus 50%ig. Essigsäure umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom F. 228°. Die Oxydation der *Ciliansäure* verläuft gleich wie die der *Ciloidansäure*. — Zers. der α -Ketotetracarbonsäuren mit konz. H_2SO_4 . Man löst die Polycarbonsäuren in ungefähr der 15-fachen Menge H_2SO_4 , erwärmt auf etwa 100° und bestimmt das abgespaltene CO, bezw. CO_2 . *Choloidansäure* wird unter geringfügiger Oxydation



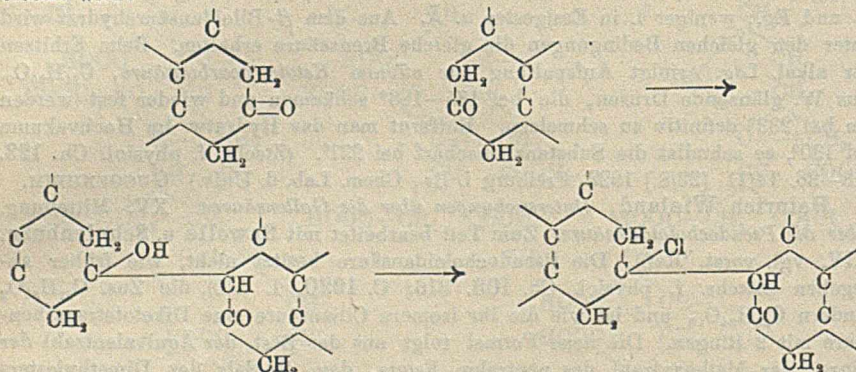
gelb gefärbt, spaltet jedoch kein CO oder CO₂ ab. *Solanellsäure* blieb vollständig unangegriffen, *Pseudocholoidansäure* wird langsam unter Oxydation in dunkler gefärbte Prodd. übergeführt, *Biliansäure* verliert kein CO, wird aber oxydiert und kondensiert. *Ciliansäure* spaltet 1 Mol. CO und 1 Mol. CO₂ ab. Das Rk.-Prod. ist dunkel gefärbt und ließ sich nicht fassen. *Ciloidansäure* reagiert schon bei 60° unter Abspaltung von CO u. CO₂. Die entstandene *Ketotetracarbonsäure* C₂₂H₂₃O₉ scheidet sich beim Eingießen in W. ab. Aus h. W. haarfeine, mkr. Nadelchen.

Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. unscharf 238°. Mit HNO_3 (D. 1,4) entsteht beim Erwärmen *Biloidansäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ (VI.), mit 60% Ausbeute. Aus W. harte Körner von dreieckigen Blättchen mit abgerundeten Ecken, F. 229°. Aus 50%ig. Essigsäure flache, lang gestreckte Prismen, F. 229—230°. Aus der Biliansäure entsteht die Biloidansäure beim Erwärmen mit HNO_3 (D. 1,32), 2 g aus 12 g. Aus dem beim Erhitzen der Biloidansäure entstehenden Rk.-Prod. konnte durch fraktionierte Extraktion der äth. Lsg. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH eine *Brenzsäure* $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_8$ in einer Ausbeute von etwa 5% isoliert werden. Feine prismatische Nadeln aus h. W. und 20%ig. Essigsäure, F. 193—195°, l. in h. W. 1:100, sehr wenig in k. W., ll. in A. und Eg., weniger l. in Essigester u. Ä. Aus dem β -Biloidansäurehydrat wird unter den gleichen Bedingungen die gleiche Brenzsäure erhalten. Beim Erhitzen der alkal. Lsg. erfolgt Aufspaltung zur offenen *Ketotetracarbonsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Aus W. glänzende Drusen, die bei 185—188° schäumen und wieder fest werden um bei 233° definitiv zu schmelzen. Entfernt man das Hydratw. im Hochvakuum bei 130°, so schmilzt die Substanz unscharf bei 231°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 213—36. 14/11. [22/8.] 1922. Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

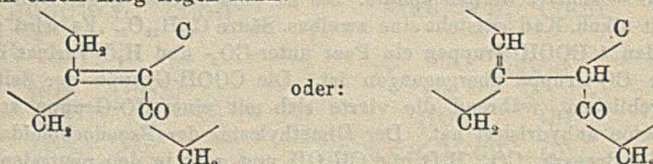
Heinrich Wieland, *Untersuchungen über die Gallensäuren*. XV. Mitteilung. *Über die Pseudocholoidansäure*. Zum Teil bearbeitet mit Kewolle u. Schulenburg. (XIV. vgl. vorst. Ref.). Die Pseudocholoidansäure besitzt nicht, wie früher angegeben (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 316; C. 1920. I. 570), die Zus. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_2$, sondern $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ und ist wie die ihr isomere Ciliansäure eine Diketotetracarbonsäure mit 2 Ringen. Die neue Formel folgt aus der Best. der Äquivalentzahl der Säure, der Methoxylzahl des neutralen Esters, dem Ba-Salz des Dimethylesters und aus dem Ergebnis der therm. Zers. Es entstehen dabei mehrere Brenzsäuren, von denen eine $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$ — entstanden durch Abspaltung von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O — isoliert werden konnte. Sie ist eine einbas., gegen KMnO_4 ungesätt. Säure. Mit alkoh. Kali entsteht eine zweibas. Säure $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_7$. Es wird geschlossen, daß von den 4 COOH-Gruppen ein Paar unter CO_2 - und H_2O -Verlust in eine cycl. gebundene CO-Gruppe übergegangen ist. Die COOH-Gruppe der Seitenkette ist erhalten geblieben, während die vierte sich mit einer CO-Gruppe zu einem ungesätt. Lacton anhydriert hat. Der Dimethylester der Pseudocholoidansäure verliert bei der Brenzrk. CO_2 , H_2O und CH_3OH und geht in den neutralen Ester einer einbas. Säure über. — *Pseudocholoidansäure* entsteht zu 15% neben Choloidansäure bei der Oxydation der Desoxybiliansäure mit HNO_3 (D. 1,4) und findet sich in den Eg-Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisieren des Oxydationsprod. erhalten werden. Zur Abtrennung der in h. W. viel schwerer l. Choloidansäure l. man in der erforderlichen Menge verd. Lauge, füllt mit h. W. auf das 60-fache vom Gewicht der rohen Säuren auf und säuert in der Siedehitze mit HCl an. Man filtriert h. von der ausgeschiedenen Choloidansäure und konz., Krystalle aus Eg. und h. W., F. 304°, wl. in Ä., in k. W. 1:720, in h. 1:60. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit rauchender HNO_3 oder in schmelzendem Alkali, KMnO_4 oxydiert langsam bei 100°, ebenso konz. H_2SO_4 . Tetramethylester, $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$. — *Pseudocholoidansäuredimethylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$, B. bei Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der Säure. Nadeln aus CH_3OH , F. 268°. Das Ba-Salz, $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{Ba}$, erhält man, wenn man den Dimethylester in wenig NH_3 löst und mit BaCl_2 erwärmt. Glänzende Nadeln. Beim Erhitzen des Dimethylesters im Hochvakuum auf 270—280° und Dest. bei 295—300° erhält man 10% eines Körpers $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$, farbloses, sprödes Harz, das unter Ä. krystallisiert, Krystalle aus CH_3OH , F. 192°. — *Brenzpseudocholoidansäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$, B. beim Erhitzen der Pseudocholoidansäure auf 290°. Aus der äth. Lsg. des Rk.-Prod. scheidet sich die Brenzsäure krystallisiert ab. Ausbeute 12%. Aus Eg. perlmutterglänzende Blättchen vom F. 246°. Glanzlose Warzen, welche sich in die erstere Form umwandeln. Wl. in Ä. und h. A. Die Lacton-

säure wird durch alkoh. KOH aufgespalten zur Säure $C_{23}H_{33}O_7$. Zu Rosetten vereinigte Nadeln aus A. + W., F. 115–116°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 237–45. 14/11. [22/8.] 1922. Freiburg, Chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Tomihide Shimizu, *Eine Kondensation der Dehydrodesoxycholsäure*. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der *Dehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4$, entsteht nach den Feststellungen von BOERSCH (Dissertation, München, 1918) der Ester einer Cl-haltigen Säure, welche sich dadurch bildet, daß 2 CO-haltige Ringe der Ketocarbonsäure sich zuerst aldolartig kondensieren, worauf ein OH durch Cl ersetzt wird:



Durch $NaOC_2H_5$ entsteht unter Verseifung und Abspaltung von HCl eine ungesätt. 2-basische Säure $C_{48}H_{70}O_7$, deren Doppelbindung zwischen den beiden Ringen oder auch in einem Ring liegen kann:



Die B. des *Methylesters* der *Dehydrodesoxycholsäure* geht ohne Kondensation vor sich, weil er sich ausscheidet und dadurch der Wrkg. der HCl entzogen wird. Aus den Mutterlaugen des Cl-haltigen Äthylesters konnte der Äthylester der *Dehydrodesoxycholsäure* gewonnen werden, der durch HCl in der oben angegebenen Weise kondensiert wird. — *Kondensationsprod.* $C_{53}H_{72}O_7Cl$ scheidet sich aus der sich dunkel färbenden alkoh. Lsg. erst ölig ab. Krystalle aus Essigester, F. 204°, wl. in A. Bei der Verseifung mit $NaOC_2H_5$ scheidet sich das Na-Salz aus der alkoh. Lsg. ab. Aus dessen wss. Lsg. erfolgt beim Ansäuern die Abscheidung der Säure $C_{48}H_{70}O_7$; swl. in W., 6-seitige Prismen aus Essigester oder aus Eg. + W., F. 276°. Letzteres Lösungsm. färbt sich orange und fluoresciert grün. Wl. in anderen organ. Lösungsmm. mit Ausnahme von Pyridin. — *Dehydrodesoxycholsäureäthylester*, $C_{26}H_{40}O_4$, glänzende Blätter, F. 108°, aus verd. A. *Methylester*, $C_{25}H_{38}O_4$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 130°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 159–63. 14/11. [11/8.] 1922. Freiburg i. Br., Chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. W. Thatcher, *Fortschritte in der künstlichen Synthese von Kohlenhydraten und Proteinen*. Sammelbericht über neuere Arbeiten. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1146–47. Dez. [24/7.] 1922. Geneva [N. Y.], Landwirtsch. Vers.-Stat für New York.) GRIMME.

R. Feulgen, *Über die Guanylnucleinsäure*. Entgegen HAMMARSTEN u. JORPES (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 224; C. 1922. I. 823) hält Vf. an der Ansicht fest, daß

die Komponenten der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 108. 147; C. 1920. I. 222) aus Pankreas isolierten, zusammengesetzten Nucleinsäure aus Guanylsäure und einer Nucleinsäure vom Typus der Thyminnucleinsäure bestehen. Er findet eine Bestätigung dieser Auffassung sowohl in den Einzelheiten der zur Isolierung und Spaltung der gepaarten Nucleinsäure verwendeten Methoden, die eingehend besprochen werden, wie in den charakterist. Eigenschaften der Komponenten. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß das Ba-Salz des guanylsäurefreien Restes nach milder saurer Hydrolyse der Thyminnucleinsäure mit fuchsin-schwefeliger Säure eine intensive Rotfärbung gibt, während pentosehaltige Nucleotide, wie die Hefennucleinsäure, diese Rk. nicht geben. Auch die grüne Fichtenspanrk. ist positiv. Diese Rk. deuten auf die Anwesenheit der charakterist. in der Thyminnucleinsäure enthaltenen Kohlehydratgruppe. Ob neben diesem Paarling vom Typus der Thyminnucleinsäure noch andere pentosehaltige Nucleotide mit der Guanylsäure gepaart sind, wird nicht entschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 145—58. 14/11. [8/8.] 1922. Gießen, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

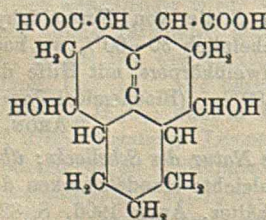
B. Feulgen, *Über die Einteilung der Nucleinsäuren und die Stellung der Guanylnucleinsäure im System.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. empfiehlt, bei der Einteilung der Nucleinsäuren vor allem den Kohlehydratkomplex zu berücksichtigen. Danach werden diejenigen Nucleinsäuren, welche wie die Inosinsäure, die Guanylsäure, die Hefennucleinsäure eine Pentose enthalten, unterschieden von der Thyminnucleinsäure, bei welcher das Kohlehydrat eine echte Aldehydnatur besitzt, demgemäß fuchsin-schwefelige Säure violett färbt und eine positive Furanrk. (grüne Fichtenspanrk.) gibt. Die Potensenucleinsäuren werden noch unterschieden in Mononucleotide (Guanylsäure, Inosinsäure) und Polynucleotide (Hefennucleinsäure). Die zusammengesetzten oder gemischten Nucleinsäuren entsprechen der im vorst. Ref. erwähnten Guanylnucleinsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 197—204. 14/11. [13/8.] 1922. Gießen, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ery Lüscher, *Die Stickstoffverteilung im Bence-Jones'schen Eiweißkörper, mit einer Bemerkung über eine neue colorimetrische Methode der Tryptophanbestimmung im Eiweiß.* Mit Hilfe der VAN SLYKE'schen Methode fand sich im Mittel zweier Analysen: Amid-N 9,43, Melanin-N 0,90, Gesamt-Basen-N 23,11, Cystin-N 1,25, Arginin-N 9,27, Histidin-N 4,54, Lysin-N 8,04, Gesamt-N des Filtrats 66,84, Amino-N des Filtrats 61,69, Nichtamino-N des Filtrats 5,15%. Diese N-Verteilung ist ebenso wie die Löslichkeit des BENCE-JONES'schen Eiweißkörpers anders als die aller bisher untersuchten Eiweißkörper.

Bei der *Tryptophanbestimmung* mit Hilfe der v. FÜRTH'schen colorimetrischen Methode wird die Anwendung von Benzaldehyd an Stelle von Formaldehyd empfohlen, da die mit diesem erhaltenen Werte wahrscheinlich 30—60% zu hoch sind. Der *Tryptophangehalt* des BENCE-JONES'schen Eiweißkörpers, mit Hilfe der v. FÜRTH'schen Methode bestimmt, beträgt im Mittel 2,89%. (Biochemical Journ. 16. 556—63. [6/6.] 1922. Cambridge, Biochem. Lab.) ARON.

C. Harries und W. Nagel, *Untersuchungen über die Natur des Schellacks; über die Schellolsäure.* Vf. untersuchten *Stocklack* und ungebleichte Handelsmarken des *Schellacks*. Die von TSCHIRCH (Die Harze und Harzbehälter, Ausg. 1906, S. 821) angegebene Reinigungsmethode führte nicht immer zu denselben Ergebnissen; als bequemer erwies sich das Verf., 500 g des wachs- und farbstofffreien Harzes 10-mal mit je 1—2 l Ä. auf der Schüttelmaschine durchzuschütteln; das so gereinigte in Ä. unl. Harz, das „Reinharz“, unterscheidet sich von dem von TSCHIRCH beschriebenen Prod. durch seine Unlöslichkeit in NH_4OH -, Na_2CO_3 - und Boraxlsg., ist aber in wss. Ätzalkalien l.; aus dem ursprünglichen Harz wurden 79—81% Reinharz gewonnen, das allein der Unters. unterzogen wurde. Das V. von *Aleu-*

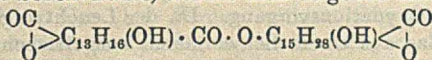
ritinsäure (Trioxypalmitinsäure) in diesem Harz, bereits früher von TSCHIRCH nachgewiesen, konnten Vff. bereits in einer früheren Arbeit (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 135; C. 1922. III. 342) bestätigen; ein A., mit dem die Säure hätte verestert sein können, wurde nicht gefunden. Als vorteilhafteste Methode zur Isolierung der Schellackharzsäuren erwies sich ihre Umwandlung in die Ba-Salze durch Schütteln der in Ä. gel. freien Säuren mit Barytwasser, Behandeln mit CO_2 und Eindampfen des Filtrats im Vakuum, wobei sich weiße Flocken von aleuritinsäurem Ba abscheiden; nach Entfernung dieses Salzes werden die Ba-Salze der Schellackharzsäuren als bräunlichweiße, amorphe, nicht hygroskop., in W. sehr ll. M. erhalten. Daß die Farbe der wss. Lsg. dieser Ba-Salze von Verunreinigungen herrührt, ließ sich durch Dialyse nachweisen, wodurch jedoch auch nur amorphe Prodd. erhalten werden konnten. Die Na-Salze dieser Harzsäuren wurden über das Zn-Salz aus den Ba-Salzen gewonnen und aus ihnen mit H_2SO_4 die freien Säuren, von denen ein Teil in Ä. l. (35–38% bezogen auf Reinharz), der andere in W. l. ist (4–6% des Reinharzes). Die Salze dieses Säuregemisches zeigten folgende Eigenschaften: Alkalisalze sl. in W. und A.; Erdalkalisalze l. in W., unl. in A.; Ag-, Cu-, Pb-, Cd- u. Zn-Salz l. in W., scheiden sich beim Kochen wohl als bas. Salze wieder ab unter Verharzung. — Beim Behandeln des gereinigten Säuregemisches mit 30%ig. methylalkoh. HCl wurde der *Dimethylester der Schellolsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$, herausgearbeitet, aus Essigäther F. 149°, ll. in Chlf., A., Bzl. u. Toluol, l. in Essigäther, wl. in Ä., unl. in PAe.; aus A. prismat. Säulen, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 32,61^\circ$, $\text{Kp}_{0,1}$ 284–289° (geringe Zers.). — *Schelloisäure (Schellendiolsäure)*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$, zweibas., aus W. F. 199,5–201°, Zers. bei 202–203°, ll. in A. und h. W., wl. in Ä., Essigäther, Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., l. in NaHCO_3 unter Aufschäumen, Lackmus wird gerötet; zeigt die LIEBERMANNsche Cholestolrk. u. die SALKOVSKY-HESSESche Rk.; FEHLINGSche Lsg. wird nicht reduziert, Br in Chlf.-Lsg. nicht entfärbt, wohl aber aus sodaalkal. KMnO_4 sofort MnO_2 abgeschieden, reagiert scheinbar mit O_2 unter B. eines Ozonids; beim Stehen mit verd. HCl teilweise, beim Kochen ganz in ein amorphes in Essigäther ll. Prod. umwandelbar. Na- und Ba-Salz amorph, farblos, sehr ll. in W.; AgNO_3 , Pb- und Cu-Acetat geben mit dem Na-Salz Ndd., l. auf Zusatz von mehr W.; *Hydrasid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$, unl. in k. A., Bzl., Ä., Essigäther u. Lg., ll. in h. W., daraus Prismen, F. 243–244° (Zers.). Acetylierung ergab anscheinend das nicht kristallisierte erhaltene Diacetylderiv. — *Diphenyläsurethan des Schellolsäuredimethylesters*, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$, aus CCl_4 F. 92–94° (Zers.), abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens, ll. in Ä., A., Chlf., Essigäther u. Bzl., zl. in CCl_4 , unl. in PAe. Für die Konst. der Schelloisäure geben Vff. unter allem Vorbehalt



nebenstehende Formel an. Die Lage der Doppelbindung würde die Nichtabsorption von Br erklären, die Stellung der OH- und COOH-Gruppen bleibt noch festzulegen. Vff. bezeichnen die Säure wegen ihres ungesätt. Charakters als Schellendiolsäure, unter Bezeichnung des der Säure zugrunde liegenden gesätt. KW-stoffs $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ als *Schellan*, obwohl solch ein KW-stoff bisher noch nicht hat isoliert werden können; sie halten es für nicht ausgeschlossen, daß Schellan eine vollständig

hydrierte vom sogen. Pyrenketon sich ableitende Verb. ist. — Aus dem nicht kristallisierenden Teil des Estergemisches konnte durch Verseifung ein opt.-akt. Säuregemisch in weißem festen Zustande isoliert werden; wurde das nicht kristallisierte Estergemisch bei $\text{Kp}_{0,1}$ 180–210° dest., so erstarrte das farblose opt.-inakt. Destillat beim Erkalten und ließ sich ebenfalls verseifen; da sich feste Phenylurethane bildeten, liegen auch hier Oxysäuren vor. Die Vermutung, daß in diesen Estern der Monomethylester eines Lactons der Schelloisäure vorliegen könnte, hat

sich bisher nicht bestätigen lassen. Nach $Kp_{0.1}$ 220° steigt die Temp. rasch auf 280—300°, es geht hierbei anscheinend Schellolsäuredimethylester über, wobei nur ein geringer Rückstand bleibt, der sich bei weiterem Erhitzen zers. Die Unterss. der Vff. haben eine Bestätigung der Ansicht von TSCHIRCH, daß das Reinharz der Aleuritinsäureester eines höheren A. ist, nicht erbracht; Fettsäuren bilden ebenfalls keinen Bestandteil des Reinharzes, auch ist darin keine der Säuren in freiem Zustande vorhanden, da sich aus dem gepulverten Material beim Schütteln mit Na_2CO_3 -Lsg. nichts extrahieren ließ. Vff. neigen der Ansicht zu, daß das Schellackmolekül aus Oxyssäuren aufgebaut ist, die sich in lactidartiger Verkettung befinden, vergleichbar den Milchsäureharzen; die freibleibenden Carboxyle sind mit Hydroxylen intramolekular lactonisiert; einem der einfachsten Bestandteile des Schellackharzes (aus Aleuritinsäure u. Schellolsäure) könnte man folgende Konst. zuschreiben:



Der sich hieraus berechnende Prozentgehalt an C u. H würde mit dem Mittelwert einiger Analysen des Reinharzes leidlich gut übereinstimmen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3833—48. 9/12. [27/10.] 1922. Forschungslab. Siemensstadt.) HABERLAND.

John Arthur Wilson und Erwin J. Kern, *Die zwei Formen der Gelatine und ihre isoelektrischen Punkte*. Im Anschluß an Verss. an Kalbshaut, die für Kollagen 2 Minimumpunkte bei p_H 5,1 und 7,6 ergaben, stellten Vff. in bei 7° ausgeführten Verss. fest, daß auch Gelatine 2 Punkte minimaler Schwellung — gemessen in Na-Phosphatpufferlsgg. — mit Wechsel der $[H]$ aufweist, einen bei p_H 4,7 und den andern bei 7,7. Vff. vertreten die Ansicht, daß diese 2 Minimumpunkte die isoelektr. Punkte der Gel- bzw. Solform der Gelatine darstellen und daß vielleicht die Solformen der Gelatine und des Kollagens identisch sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2633—36. Nov. [11/8.] 1922. Milwaukee [Wisconsin], Lab. Prof. GALLUN and Sons Co.) BEHRLE.

Guido Cusmano, *Oxydation des Santonins mittels organischer Persäuren*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 117—21. 3/2.* 1918. — 1919. I. 374.) BEH.

E. Biochemie.

Gustave Roussy und Maurice Wolf, *Beitrag zum Studium des intracellulären Substrats der lebenden Zelle. Wirkung gewisser chemischer Substanzen auf die Krebszelle*. Für die vorliegenden Fragen ist die Krebszelle wegen der Transplantierbarkeit in Serien ein besonders geeignetes Material. KCl in 7‰ig. Konz. bewirkt eine bedeutende Vergrößerung des Vol. der Krebszelle und tiefgreifende Veränderungen im Protoplasma. Transplantationen mit diesen Krebszellen waren erfolgreich. In ähnlicher Weise wurde die Wrkg. von $CaCl_2$, von Mg-, Zn-, Fe-Salzen und verschiedenen Lactaten untersucht. Man kann 2 Typen zellulärer Veränderungen unterscheiden, Kondensation und Verdünnung des Protoplasmas, die völlig verschiedenen vitalen und evolutiven Rkk. entsprechen. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 562—70. Sept. 1922. Paris, Faculté de Méd.) LEWIN.

Ph. Ellinger und M. Landsberger, *Zur Pharmakologie der Zellatmung*. II. Mitteilung. *Die Rolle des Eisens bei der Zellatmung*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 119. 11; C. 1922. I. 1413.) Die der Zellatmung zugrunde liegenden Vorgänge lassen sich nach Modellverss. an Kohlesuspensionen und zertrümmerten Blutkörperchen zerlegen in einen Adsorptionsprozeß, der sich an den großen Oberflächen, und in eigentliche Katalyse, die sich an dem eingelagerten Schwermetall abspielt. Vff. versuchen für die Schwermetallkatalyse eine physikochem. Erklärung zu finden. Sie untersuchten die in der früher beschriebenen Weise hergestellten Zelltrümmer

unter dem Einfluß intensiver Bestrahlung mit kurzwelligem Licht und fanden eine Fluorescenz derselben mit gelblich-grüner Bande. Die Fluorescenz nahm beim Abkühlen mit CO_2 -Schnee zu, bei längerem Gefrieren trat eine blaugrüne Phosphorescenz auf. Das Leuchten und Nachleuchten wird durch HCN unterdrückt bei derselben Konz., bei der auch die Verbrennung der Aminosäuren aufgehoben wird. Indifferente Narkotika, NH_3 , Amine und Aldehyde sind ohne Einfluß. Bei Tierkohle konnte ein Leuchten nicht nachgewiesen werden. Den Schwermetallen kommt demnach bei der Oxydationskatalyse die gleiche Rolle zu wie beim Leuchten; umgekehrt erwiesen sich künstliche Phosphore instande, die Verbrennung von Aminosäuren zu beschleunigen. Der Phosphor wurde in eine 2%,ig. Aufschwemmung des ZnS-Cu in Gelatineslg. verwendet. Die Oxydationsbeschleunigung war ungefähr gleich groß wie an der 2%,ig. Tierkohlesuspension. KCN war hier ohne Einfluß auf den Leucht- und Oxydationsvorgang. Da der Leuchtvorgang zustande kommt, wenn ein Elektron, das aus einem Schwermetall ausgetrieben ist, wieder in seine Ruhelage zurückkehrt, so liegt es nahe, die der Wrkg. des Fe bei der Zellatmung zugrunde liegende Oxydationskatalyse in einer O-Aktivierung durch vermehrte Elektronenabgabe seitens des Fe zu sehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 246—63. 14/11. [23/8.] 1922. Heidelberg, Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ph. Ellinger und M. Landsberger, *Zur Pharmakologie der Zellatmung*. III. Mitteilung. *Die Abhängigkeit der Zellatmung von der Wasserstoffionenkonzentration*. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 246; vorst. Ref.) Vff. untersuchen den Einfluß der $[\text{H}^+]$ auf die Zellatmung an Gänseerythrocyten, sowie auf die Verbrennung von Tyrosin an Kohlesuspensionen. Die Erythrocyten zeigten zwischen pH 8,25 und pH 5,8 eine annähernd lineare Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit abnehmender Alkalescenz. Bei pH 5,8 erfolgte ein steiler Abfall, wahrscheinlich durch Schädigung der Struktur. Durch zahlreiche Waschungen mit alkal. und sauren Puffern gelang es, die Pufferung des Zellinhaltes zu erschöpfen. Die so erschöpften Zellen nahmen dann jeweils schnell die $[\text{H}^+]$ des Milieus an, wenn diese zwischen der H-Zahl des Serums und derjenigen der Pufferlg. lag, mit welcher die Erschöpfung vorgenommen war. An den erschöpften Blutkörperchen kam die Veränderung der Oxydationsgeschwindigkeit bei Variation der $[\text{H}^+]$ in viel stärkerem Maße zum Ausdruck. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Tyrosin an Tierkohle zeigte zwischen pH 8,25 und 4,55 ein ähnliches Bild. Die Kurve verlief jedoch nicht linear, sondern zeigte das größte Gefälle zwischen pH 6,7 und 6,3. An Zelltrümmern lag das Maximum in der Gegend des Neutralpunktes und fiel nach beiden Seiten ab. Die Adsorption des Tyrosins zeigte mit zunehmender Säuerung nur eine geringe Zunahme. Von Seiten des Adsorptionsraums ist also eine Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit nicht zu erklären. Auf die Oxydation von CH_3CHO und Anilin war die Variation der $[\text{H}^+]$ ohne Einfluß, der O_2 -Verbrauch von Fumarsäure nahm jedoch wie bei Tyrosin zu. Als einzige Deutungsmöglichkeit bleibt also die stärkere Oxydationsfähigkeit des Brennmaterials in alkal. Milieu bestehen. Zelltrümmer zeigten bei zunehmender Säuerung eine Zunahme des Quellungszustandes, während die Adsorption von Tyrosin nicht wesentlich schwankte, jedoch um die Gegend des Neutralpunktes ein Minimum zeigte. Auf diese Erscheinungen wird das abwechselnde Verh. der Verbrennungskurve des Tyrosins an den Zelltrümmern zurückgeführt. Bei den roten Blutkörperchen wird durch die langsam in das Zellinnere eindringende OH^- oder H^+ die pH infolge der starken Pufferung fast nicht beeinflusst. Der Quellungszustand und die Adsorptionsfähigkeit der Adsorptionsräume bleibt also unverändert. Dagegen wird das Brennmaterial, das zugleich als Puffersubstanz dient, bei der Ausübung dieser Funktion entweder in der COOH - oder in der NH_2 -Gruppe dissoziiert und so in einen Zustand größerer oder geringerer Oxydationsfähigkeit gebracht. Der Angriff

der [H] bei der Atmung der Gänseerythrocyten ist also lediglich im Brennmaterial zu suchen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 264—79. 14/11. [23/8.] 1922, Heidelberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

I. Pflanzenchemie.

E. Canals, *Über Bestimmung von Calcium und Magnesium in verschiedenen Salzmedien.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 583; C. 1922. II. 1154.) Alkalisalze stören selbst in großem Überschuß die Best. des Mg nicht, so daß man in hinreichend verd. Lsg. genaue Resultate erhält. — Die Unters. verschiedener Pflanzen des Mittelmeergebiets auf Ca- und Mg-Gehalt ergab folgendes. Bei den Phanerogamen enthalten die Blätter mehr Ca und Mg als die Stengel. Hygrophyten enthalten mehr Mg als Xerophyten. Auf Salzböden wachsende Fettpflanzen sind relativ arm an Mg. Von den Farnen enthielt dagegen das hygrophile Adiantum Capillus Veneris viel weniger Mg als die Xerophyten Asplenium u. Ceterach. Die charakteristischen halophilen Pflanzen sind durch geringen Ca- und mittleren Mg-Gehalt ausgezeichnet; bei den psammophilen Pflanzen wächst bei gleichem Mg-Gehalt der Ca-Gehalt auf das 5-fache. Bei halophilen Pflanzen wird das Ca zum großen Teil durch Na ersetzt. Der LOEWSche Faktor CaO:MgO ist bei den Mg-reichen Phanerogamen klein, bei den Farnen annähernd von gleicher Größe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 186—92. Febr. 1922. [26/11. 1921.]) RICHTER.

F. Jadin und A. Astruc, *Beziehungen zwischen dem Reichtum an Mangan und dem Aschengehalt in jungen und alten Blättern.* Die Vf. sind bereits früher zu ähnlichen Resultaten gelangt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 268; C. 1914. II. 885) wie BERTRAND und ROSENBLATT (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 491; C. 1922. III. 728). Allgemein scheint der Mn-Gehalt der Blätter mit ihrem Aschengehalt zu steigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 917—21. September [6/7.] 1922.) RICHTER.

C. T. Kingzett, *Die Zusammensetzung von Kakaobutter. Natur der höheren Fettsäuren.* Eine Nachprüfung von 1878 veröffentlichten Unterss. des Vfs. unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten ergab keinen Anhalt mehr für die Anwesenheit einer Fettsäure $C_{24}H_{48}O_2$, vom Vf. damals *Theobromasäure* genannt. Höhere Säuren der Serie $C_nH_{2n}O_2$ als Laurinsäure waren nicht nachweisbar. Dagegen scheint es nicht ausgeschlossen, daß die Theobromasäure in gewissem Zusammenhange mit dem von MATTHES und ROHDICH beschriebenen Unverseifbaren der Kakaobutter steht. (Chem. Trade Journ. 71. 699. 8/12. 1922.) GRIMME.

K. Boresch, *Über die Pigmente der Alge Palmellococcus miniatius Chod. var. porphyrea Wille n. v.* Die vom Vf. entdeckte und benannte Alge vermehrt sich durch Zweiteilung und B. von Autosporen, sie besitzt einen meist rötlichbraun bis olivbraun gefärbten Chromatophor, in dem ein Pyrenoid mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte. Die Alge wurde speciesrein auf Agar und Nährlg. kultiviert. Auf eintrocknendem Agar absterbende Kolonien umgeben sich mit einem bläulichroten Saum. Durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Objektträger abgetötete Zellen lassen einen purpurroten, in W. ll. Farbstoff austreten; die Chromatophoren erscheinen dann grügefärbt. Das aus mehreren Kulturen vereinigte, getrocknete, zerriebene und mit W. ausgelangte Material lieferte einige cem Auszug, der filtriert eine hellbläulichrote Färbung aufwies und lebhaft bräunlichorange fluorescierte. Im KÖNIG-MARTENSschen App. wurde die photometr. Best. der Extinktionskoeffizienten in der vom Vf. (Biochem. Ztschr. 119. 167; C. 1921. III. 957) angegebenen Weise vorgenommen. Aus den erhaltenen Werten geht hervor, daß die Alge in ihren Chromatophoren das gleiche Gemisch von Phykochromoproteinen birgt, das in großer Verbreitung in Schizophyceen anzutreffen ist, und daß seine rötlichbraune Farbe auf diese Begleitpigmente des Chlorophylls zurück-

zuführen ist. In dem mit W. ausgelaugten, gelblichgrünen Filtrerrückstand dieser Alge konnten Chlorophyll und Karotene nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 288—92. 23/11. [8/6.] 1922. Prag, Pflanzenphysiolog. Inst. d. deutsch. Univ.) RAMMSTEDT.

Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. I. Über Lythrum Salicaria L.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 303—8. [14/7.* 1921]. — C. 1922. III. 729.) PFLÜCKE.

Gisela Nowak und Julius Zellner, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. II. Über die Beerenfrüchte einiger Caprifoliaceen.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 453—70. [14/7.* 1921.] — C. 1922. III. 730.) PFLÜCKE.

Friedrich Springer, *Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. III. Über Campanula rotundifolia L.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb. 130. 471 bis 478. [14/7.* 1921]. — C. 1922. III. 1056.) PFLÜCKE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

S. Kostytschew, *Über die Ernährung der grünen Halbschmarotzer.* Die Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit M. Tillmann und E. Tschetkowa ausgeführt. Vf. verweist auf seine Mitteilung über Photosynthese (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 39. 334; C. 1922. I. 759) und die dort angegebene Methodik; er kommt zu folgenden Resultaten: Die Halbschmarotzer entnehmen der Nährpflanze in erster Linie Transpirationsw., nicht aber organ. oder mineral. Nährstoffe; eine selbständige Aufnahme von W. aus dem Boden kann ihre Transpirationsbedürfnisse nicht decken. Als direkte Ursache des Parasitismus von *Rhinanthaceen* ist die vorhandene Disharmonie zwischen Wurzelsystem und Transpirationsorganen anzusehen. Diese Disharmonie scheint eine allgemeine Ursache des Parasitismus bei Samenpflanzen zu sein. Ist einmal W. durch die Wurzelhaustorien aufgenommen, so müssen auch organ. Stoffe in die Wurzeln des grünen Schmarotzers hinüberwandern. Anfangs hat dieser Umstand keine große Bedeutung, mit der Zeit jedoch wird er einen Einfluß auf Blattstruktur und Chlorophyllapp. ausüben können. So kann schließlich ein vorgeschrittener Grad des Parasitismus zustande kommen. Sowohl Blattstruktur als Ausbildung des Chlorophyllapp. bei parasit. Samenpflanzen zeigen die mannigfaltigsten Übergänge von der n. Ausbildung zur vollständigen Atrophie. Eine schwache photosynthet. Arbeit findet auch bei anspruchsvollen Parasiten statt. Die *Rhinanthaceen* haben nur eben den ersten Schritt auf dem Wege zum Parasitismus gemacht, sie zeigen eine Red. des Wurzelsystems, nicht des Chlorophyllapp. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 273—79. 23/11. [6/5.] 1922.) RAMMSTEDT.

H. A. Spoehr, *Photosynthese und die mögliche Ausnutzung der Sonnenenergie.* Sammelbericht über die photosynthetischen Rkk. in der Natur zur B. von organ. Substanz durch die Pflanzen. Aufruf zur systematischen Erforschung dieser Vorgänge, um die dabei gefundenen Erkenntnisse in größerem Umfange nutzbar zu machen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 1142—45. Dez. [19/10.] 1922. Carmel [Calif.], CARNEGIE-Inst.) GRIMME.

M. G. Stälfelt, *Zur Kenntnis der Kohlenhydratproduktion von Sonnen- und Schattenblättern.* Bei *Acer Platanoides* ist die Kohlenhydratproduktion bei Schattenblättern bedeutend geringer als bei Sonnenblättern. Bei *Pinus silvestris* und *Picea excelsa* ist das Entgegengesetzte der Fall, in Folge des höheren Chlorophyllgehaltes der Schattenblätter. Die n. CO₂-Konz. der Luft ist bei den beiden letzteren Bäumen kein definitiv begrenzender Faktor, wie das bei anderen Pflanzen der Fall ist. (Meddelanden från statens skogsförsöksanstalt. 18. 221. 1921; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. Abt. B. 552. 1922. Ref. RIPPEL.) BEEJU.

C. Campbell, *Über den direkten Einfluß des aus der wilden Pflanze ausgeschiedenen Saftes auf die Kulturpflanze und die Wirkung, die direkt absorbierte saure*

Lösungen auf die Pflanze ausüben. Verss. ergaben, daß ein auf eine Kulturpflanze gepropftes Reis von derselben wildwachsenden Pflanzenart ersterer eine stärkere Färbung der Blätter und eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Trockenheit wie auch gegen einige Parasiten verlieh. — Pfirsich- bzw. Apfelbaumzweige, unter W. abgeschnitten und sofort in 1–5‰ig. Lsgg. von *Wein-, Citronen- und Apfelsäure* — in späteren Verss. unter Zusatz von *Rohrzucker* — gegeben, absorbierten viel Fl., um nach einigen Tagen abzusterben. Die betreffenden Bäume erwiesen sich aber nach einem Jahre immun gegen eine Infektion mit *Podosphaera leucotrica* wie auch die wilden Arten, während alle Kulturpflanzen davon betroffen wurden. Ebenso zeigten erstere eine stärkere Entw. des Gipfelblattwerks und der grünen Farbe. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 57–61. 6/1.* 1918.) BEHRLE.

G. Ciamician und C. Ravenna, *Über den Einfluß einiger organischer Substanzen auf die Entwicklung der Pflanzen.* II. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 38–42. 6/1.* 1918. — C. 1919. I. 377.) BEHRLE.

E. Pantanelli, *Über den Widerstand der Pflanzen gegen Kälte.* I. und II. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 29. I. 66; C. 1921. I. 1002.) Vf. untersuchte den Einfluß einer Abkühlung auf $-4,5^{\circ}$, einer genügend tiefen Temp. zur Herbeiführung des Gefrierens, bei Kulturen von Getreide, Zuckerrüben und Sonnenblumen und auf $+0,7^{\circ}$, einer Temp. über dem Gefrierpunkt, bei Kulturen von Tomaten und Mais. Die Erde um die Pflanzen wurde bei den verschiedenen Verss. mit verschiedenen anorgan. Nährsalzlgg. getränkt. Es ergab sich, daß die Entziehung von Wärme bis unterhalb der Mindestdemp. die wesentliche Ursache des Kältetodes der Pflanzen ist. Ihm widerstrebt die Widerstandskraft des Organismus, während die B. von Eis nur accessorisches Bedeutung hat. Die Widerstandskraft gegen Kälte steht weder in Beziehung zur Konz. des Zellsaftes noch zu dessen Gehalt an Säuren oder Salzen, wohl aber mit dem Betrag an Zucker, den sich die Zelle während der Abkühlung zu erhalten vermag. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 126–30. 3/2.* 148–53. 17/2.* 1918. Rom, Inst. für Pflanzenpathologie.) BEHRLE.

B. Klein, *Zur Frage der Gärungsagglutination.* (Vgl. KLEIN u. SLESAREWSKI, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 143; C. 1922. III. 966.) Für die beschriebene Art der Agglutination wird die Bezeichnung „Gärungsagglutination“ gewählt, da sie sich von der Säureagglutination nach MICHAELIS unterscheidet. Sie tritt regelmäßig bei *B. coli* u. *paracoli*, *B. typhi*, *B. paratyphi* B, *B. enteritidis*, ferner bei *Staphylokokken*, *Proteus* 19 X, *B. dysenteriae*, *V. cholerae* ein, gewöhnlich nach 1–2 Tagen, beim *Cholera vibrio* erst nach 4 Tagen. Die Nährböden können statt Glucose auch Laevulose enthalten. Bei Ggw. von Lackmus oder Azolitmin erfolgt die Agglutination bedeutend besser als sonst. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 589–93. 1/9. 1922. Kiew, Bakteriolog. Inst.) SPIEGEL.

J. Morgenroth und R. Schnitzer, *Zur chemotherapeutischen Biologie der Mikroorganismen.* 1. Mitteilung. *Chemotherapeutische Antisepsis und Zustandsänderungen der Streptokokken.* Die „Vergrünung“ frischer hämolytischer Streptokokken, welche in vitro n. Empfindlichkeit gegenüber dem *Rivanol* besitzen, hat in der Regel eine erhebliche Verminderung der Empfindlichkeit zur Folge. Zur Abtötung der vergrünenden Streptokokken ist unter den gleichen Versuchsbedingungen das 4- bis 8-fache derjenigen *Rivanolkonz.* nötig, welche die hämolytischen Streptokokkenstämme abtötet. Bei *Vuzin* blieb in einem Falle die Empfindlichkeit gleich, in 2 Fällen sank sie auf die Hälfte und stieg bei 2 anderen Stämmen um das 2- bzw. 4-fache. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 77–88. 18/11. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“) BOBINSKI.

O. Schiemann und W. Baumgarten, *Reagensglasversuche über die Wirkungen von Acridin- und anderen Farbstoffen auf Bakterien.* Bericht über vergleichende

Unters., die abtötende bzw. entwicklungs hemmende Wrkg. von Trypaflavin, der übrigen 3,6-Diaminoacridinverb. sowie die einer größeren Anzahl anderer färbender Desinfektionsmittel betreffend. Die den meisten Farbstoffen eigentümliche elektive Wrkg. gegenüber den einzelnen Bakterienarten wird eingehend besprochen. Es zeigte sich, daß Schwankungen in der Zus. der Nährböden geeignet sind, die Ergebnisse bei Desinfektions- und Entwicklungshemmungsverss. stark zu beeinflussen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 247—79. 18/11. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“) BORINSKI.

E. Weil, *Variationsuntersuchungen bei X 19*. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 25—56. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ. — C. 1920. I. 474.) SPIEGEL.

A. Felix, *Über Varianten der Proteus X-Stämme*. Die von WEIL (vorst. Ref.) beschriebene Abspaltung „serolog. Varianten“ wurde an mehreren Kulturen verschiedener Herkunft von X 19 u. an einer vom Typus X 2 bestätigt. Außer den von der Ausgangskultur am weitesten entfernten Varianten entstehen zahlreiche Übergangsformen, darunter als besonders bemerkenswert solche, die Receptoren aufweisen, deren Klassifizierung in Haupt- u. Nebenreceptoren nicht möglich ist, denen vielmehr eine Übergangstellung zukommt. Der Vorgang ist nicht als „Mutation“ im Sinne von DE VRIES anzusehen. Er ist die Resultante zweier Komponenten, der allmählichen Zerstörung u. der allmählichen Neubildung jener Anteile der Bakterienleibsubstanz, welche Träger der antigenen Funktionen sind. Die Konstanz der Varianten ist gleich derjenigen der Ausgangskulturen; sie lassen sich von den gewöhnlichen Proteusstämmen ebenso scharf wie die typischen X-Stämme abgrenzen. — Variationsvorgänge am H-Receptor wurden bisher nicht beobachtet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 57—96. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Theodor Gruschka, *Variationsversuche mit dem B. enteritidis Gärtner*. Auch bei dieser Art ließen sich ähnlich wie bei Proteus X (vgl. vorst. Ref.) serolog. Varianten, O- und H-Formen, erzielen. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen serolog. Verb. u. Kolonieform ließ sich nicht erkennen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 97—132. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

J. Fürth, *Variationsversuche mit dem Bacillus typhi*. (Zum Teil in Gemeinschaft mit Th. Gruschka.) (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an 5 Typhusstämmen lieferten „serolog. Varianten“ verschiedener Art. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 133—54. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SP.

J. Fürth, *Variationsversuche mit Paratyphus β (Weil)*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Erzeugung serolog. Varianten gelang hier nicht leicht. Es werden beschrieben eine Variante β XVII, die neben den B-Nebenreceptoren auch die Hauptreceptoren des Ausgangstammes (β 5) verloren hat u. neue Receptoren besitzt, eine Zwischenstufe zu jener (β XV) u. eine Zwergkolonien bildende Variante zu β XV. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 155—61. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

J. Fürth, *Receptorenanalyse und Variationsversuche mit B. Paratyphus Aerryck*. (vgl. vorst. Ref.) Paratyphus B, Paratyphus β u. Paratyphus AERRYCK sind serolog. 3 Typen der Paratyphus B-Bakterien, je mit eigenen labilen u. stabilen Nebenreceptoren, deren O-Formen überhaupt keine serolog. Beziehungen zueinander haben. Für die von SOBERNHEIM u. SELIGMANN (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 6.) beschriebene Annäherung des AERRYCKSchen an den GÄRTNERSchen Bacillus wird eine Erklärung auf Grund der Receptoretheorie gegeben. Diskrepanz zwischen Agglutininbildung u. Bindung besteht nicht. — Serolog. Varianten eines AERRYCK-Stammes werden beschrieben. (Ztschr. f. Im-

munitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 162—75. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Friedrich Breinl, *Variationserscheinungen in der Dysenteriegruppe*. (Vgl. vorst. Ref.) Drei SHIGA-KRUSE-Stämme spalteten Varianten ab, die voneinander und von den Ausgangsstämmen serolog. vollkommen verschieden sind, vier atoxische Ruhrstämmen die gleiche serumfeste Variante. Es wird auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung dieser Verhältnisse bei der bakteriolog.-serolog. Ruhrdiagnose hingewiesen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 176—90. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

F. Breinl und M. Fischer, *Variationserscheinungen in der Paratyphusgruppe*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus einem Paratyphus B-Stamm konnte eine Reihe von serolog. Varianten gewonnen werden, darunter eine, die nur noch den thermostabilen Receptor besitzt (O-Form). Eine davon weder kulturell noch serolog. unterscheidbare Variante wurde aus dem Fleischvergiftungsstamme „Meißelbeck“ erhalten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie. I. 35. 205—14. 25/10. [27/6.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Hans Löffler, *Versuche über die Beeinflussung der Sporenbildung der Hefen durch stark verdünnte organische Säuren*. (Vgl. ZIKES, Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 50. 3; C. 1922. I. 701.) Es konnte eine Reizwrkg. der folgenden Säuren auf die B. der Hefesporen festgestellt werden, wenn auch die Verss. über deren Grenzen und Optimum nichts aussagen. Eine $\frac{1}{136}$ n. Oxalsäure bewirkt ein leichteres Sporenbildungsvermögen der Kulturhefe bis ungefähr zu dem Grade der FROHBERG-Hefe. *Saccharomyces pastorianus* bildete ebenfalls früher und reichlicher Sporen. Allgemein werden durch Oxalsäure die Grenzen zwischen wilder und Kulturhefe, das Sporenbildungsvermögen betreffend, verwischt; schwere sporenbildende Stämme werden leichter zur Sporulation gebracht. $\frac{1}{15}$ n. Essigsäure wirkt im gleichen Sinne wie Oxalsäure. $\frac{1}{15}$ n. Weinsäure beschleunigt die Sporulation bei den Kulturhefen und *Saccharomyces pastorianus*, ohne die Deutlichkeit der Unterscheidung zu beeinträchtigen. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 50. 127—31. 21/10. 1922. Gärungsphysiolog. Lab. der Vers.-Stat. f. Brauindustrie.) RAMMSTEDT.

Richard Willstätter und Harry Sobotka, *Vergleich von α - und β -Glucose in der Gärung*. Unter bestimmten Versuchsbedingungen gelang es, bei der Vergärung von freiem Zucker ein unterschiedliches Verh. von α - und β -Glucose festzustellen. Die schnellere Verwertbarkeit von α -Glucose gab sich dadurch zu erkennen, daß nach einer rasch erfolgten partiellen Vergärung einer Traubenzuckerleg. die Drehung der restierenden Lsg. anstieg, nachdem die Gärung durch Ohlf. unterbrochen war. Das Ansteigen des Drehungsvermögens vom Zeitpunkt der beendeten Gärung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes betrug etwa 10% des Gleichgewichtswertes. Man gewinnt einen Einblick in den Vorgang, indem man die vergorene Menge α - und β -Glucose aus dem Drehungsvermögen der Gärungsrestlsg. berechnet, und durch Ermittlung des Quotienten k der Gärungsgeschwindigkeiten der α - und β -Glucose. Die k -Werte lassen erkennen, daß auch zu Beginn der Gärung die β -Form zwar dreimal langsamer, aber immerhin merklich gärt. Bis der Traubenzucker zur Hälfte vergoren ist, sinkt das Verhältnis der Geschwindigkeiten von 3 auf $1\frac{1}{2}$. Dieser Abfall von k im Verlaufe der Gärung, der ein rasches Abnehmen der überwiegenden Fähigkeit, α -Glucose zu vergären, bedeutet, läßt eine schnelle Anpassung an die β -Form annehmen. Aus dem Verh. von α - und β -Glucose im Gemisch darf nun nicht gefolgert werden, daß die β -Glucose auch für sich allein langsamer gäre als α -Glucose oder Gleichgewichtsglucose, die auch genügend α -Form enthält. Wie ein besonderer Vers. ergab, gären alle 3 Glucosen gleich schnell, ohne daß unter den erwähnten Bedingungen bei einer

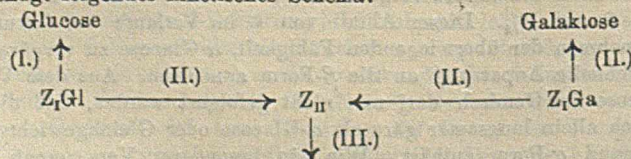
Vergärung von 50% in 11 Min. eine Isomerisation in ausschlaggebendem Maße möglich wäre. Bei schwach saurer Rk. ($p_H = 3,6$) erreicht die Einstellung des Gleichgewichts ein Minimum, während die Geschwindigkeit bei Ggw. von OH' sehr stark zunimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 164—69. 14/11. [11/8.] 1922. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

Richard Willstätter und Harry Sobotka, Über auswählende Gärung von Zuckergemischen. Für die verschiedenen Zuckerarten ist nur der erste Teil der Gärung spezifisch. Die Spezifität kann in der Geschwindigkeit der Gärung einzelner Zucker nicht immer zum Ausdruck gelangen, weil eine spätere, mehreren Zuckern gemeinsame Teilrk. als langsamste die Rolle eines „limitierenden Faktors“ ausübt und für die verschiedenen Substrate gleiche Umsatzgeschwindigkeit bewirkt. Vergärt man dagegen ein Gemisch zweier Zymohexosen, so tritt, und zwar selbst bei den isomeren d-Glucosen, der Fall ein, daß ein Zucker gegenüber dem anderen bevorzugt wird, daß also eine auswählende Gärung erfolgt. Aus der Analyse des Restzuckers bei unterbrochener Gärung eines Zuckergemisches läßt sich der Quotient:

$$\frac{\text{Vergorener Bruchteil des vorgezogenen Zuckers}}{\text{Vergorener Bruchteil des zurückgesetzten Zuckers}}$$

berechnen. Wenn bei der Gärung eines Gemisches der in der Zeiteinheit vergorene Betrag in konstantem Verhältnis, also unabhängig von den Partialkonz. auf die beiden Komponenten entfiele, so bliebe dieser Quotient bis zum Verschwinden der schneller gärenden Form konstant. Dies ist aber unwahrscheinlich. Für die auswählende Gärung ergeben sich bei Anwendung der Infinitesimalrechnung eine Anzahl von Ausdrücken, vgl. Original. Die möglichen Verhältnisse werden an Hand von graph. Darstst. diskutiert. Für die quantitative Verfolgung der abgeleiteten Gleichung ist die auswählende Gärung des Invertzuckers besser geeignet als die Vergärung der isomeren Glucose, da zwischen den Restlsgg. rascher und langsamer Gärungen kein Unterschied besteht. Es ergab sich dabei für das Verhältnis k der Gärungsgeschwindigkeiten von Glucose u. Fructose ziemlich konstant der Wert 3. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 170—75. 14/11. [11/8.] 1922. München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

Richard Willstätter und Harry Sobotka, Über auswählende Gärung mit galaktosegewöhnten Hefen. Bei gewissen Galaktose nicht vergärenden Hefearten kann durch Züchtung auf diesem Zucker eine Gärfähigkeit erworben werden, welche diejenige für Glucose sogar übertrifft. In den Verss. der Vff. sank die Halbgärzeit bis zu $75/100$ des Wertes für Glucose. Es handelt sich bei dieser Angewöhnung nicht um die B. einer Galaktase, welche eine Umwandlung in Glucose herbeiführt. Daß die Vergärungen von Glucose und Galaktose parallele Prozesse sind, die erst in einem späteren Stadium der Gärung zusammenfallen, geht aus Gärungsverss. mit Zuckergemischen hervor, die analog den Verss. der beiden vorhergehenden Abhandlungen ausgeführt wurden. Sie ergaben, daß sich das Verhältnis der Gärungsgeschwindigkeiten im Gemisch wesentlich zugunsten schnellerer Glucosegärung von dem Geschwindigkeitsverhältnis der Einzelgärungen unterscheidet. Der Erscheinung, daß eine an Galaktose gut gewöhnte Hefe Galaktose allein schneller als Glucose allein vergärt, in einem Gemisch beider Zucker dagegen die Glucose vorzieht, genügt folgendes kinetisches Schema:



Bei den Einzelgärungen seien die Rkk. (I.) die kontrollierenden, langsamsten

Rk. Durch die Anpassung ist die Hefe in den Stand gesetzt worden, diese Rk. mit Galaktose schneller als mit Glucose vorzunehmen; infolgedessen raschere Galaktosegärung. Im Gemisch finden sich beide Substrate in nur halb so großer Einzelkonz. Dadurch ist die in doppelter Konz. zu bewältigende Rk. (III.) zur limitierenden geworden, und sie hängt von der Konz. des gemeinsamen Zwischenprod. Zn_{II} ab. Dieses entsteht aus den Zwischenkörpern Z_1G_1 u. Z_1G_2 mit verschiedener, für das Glucosederiv. größerer Geschwindigkeit. Die Glucose wird also schneller gären, wenn auch die mit I. bezeichneten Vorgänge im Galaktosesystem rascher erfolgen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 176—80. 14/11. [11/8.] 1922. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaft.) GUGGENHEIM.

F. Schiff, *Weitere Untersuchungen über den Receptorenapparat in der Paratyphusgruppe.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 511; C. 1922. I. 714.) Ein Teil der serolog. zur Gruppe des *Bac. suipestifer* gehörigen Bakterien wird durch Paratyphus B- und Breslau-Immuneserum grobflockig agglutiniert. Die hierbei wirkenden Agglutinine entsprechen a-Receptoren, die sich sowohl bei echten Paratyphus B- wie bei Breslau-Bacillen nachweisen ließen; die für beide streng spezif. labilotropen Agglutininen b u. c reagieren mit *Suipestiferbacillus* nicht. — Innerhalb der *Suipestifer*gruppe lassen sich durchgreifende serolog. Unterschiede zwischen den beim Menschen vorkommenden Paratyphus B-Bacillen und den beim Schweine gezüchteten nicht nachweisen, wenn auch mit geeigneten Seren in geringer Zahl streng spezif. thermolabile Receptoren für jede dieser Untergruppen erkannt werden konnten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 292—310. 30/11. [28/4.] 1922. Greifswald, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

E. Friedberger und F. Schiff, *Weitere Beiträge zur experimentellen Fleckfieberinfektion des Meerschweinchens.* (Vgl. Berl. klin. Wchschr. 58. 293; C. 1921 III. 75.) In über 500 Verss. im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Jahren wurde keine nennenswerte Virulenzänderung des Meerschweinchenfleckfiebervirus beobachtet. Dessen Fähigkeit zur B. von Agglutininen gegen X 19 konnte erneut bestätigt werden. Übertragung des Virus vom Meerschweinchengehirn auf Hühner und Mäuse gelang nicht, auf Tauben nicht sicher. Impfung in Cornea oder Fußsohle von Meerschweinchen war erfolglos. Beim fleckfieberinfizierten Meerschweinchen zeigt das Blutbild am 10. Tage beträchtliches Ansteigen der Monocyten, oft starke Vermehrung der gesamten Leucocyten, keine Gesetzmäßigkeit im Verh. von Neutrophilen und Lymphocyten, keinen Einfluß auf $\%$ ig. Zahl der Eosinophilen. Bei Reinfektion erfolgreich infizierter Tiere nach Abklingen der Infektion bleibt das Blutbild unbeeinflusst. — Auch Gehirn eines an Fleckfieber verstorbenen Menschen gab beim Kaninchen B. von Agglutininen gegen X 19. Züchtungsverss. mit Stuhl und Harn fleckfieberkranker Menschen auf der Höhe der Infektion wie auch aus Exkreten, Sekreten und Organen von Meerschweinchen gaben kein Wachstum von X 19. Mit Bacillen vorbehandelte Meerschweinchen zeigten einen gewissen Schutz gegen Infektion mit Fleckfiebervirus; aus den bisher an Zahl geringen Verss. soll noch kein endgültiger Schluß gezogen werden. Mit O-X 19 ausgefälltes Fleckfieberpatientenserum wirkte in einer Versuchsreihe im Gegensatz zu dem nativen und zu dem mit Colibacillen ausgefällten nicht mehr virulicid. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 268—92. 30/11. [28/4.] 1922. Greifswald, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Mervyn H. Gordon, *Diskussion über die Bakteriologie der Influenza.* Nach Besprechung der bisherigen Ergebnisse bezüglich der filtrierbaren Mikroorganismen aus den oberen Luftwegen berichtet Vf. über eigene Unterss. an dem von OLITSKY und GATES (Journ. Exp. Med. 35. 559; C. 1922. III. 734) als *Bact. pneumosintes* bezeichneten Mikroorganismus, der durch Berkefeldfilter hindurchfiltriert. Die Erreger der Influenza sind nach Vf. unter den filtrierbaren Mikroorganismen zu suchen, die sich als besonders resistent gegen Ae, Chl., KOH, Essigsäure und

Trypsin erweisen. (Brit. Medical Journal 1922. II. 299—303. 19/8. St. Bartholomews Hosp.)
LEWIN.

Fritz Pulvermacher, *Über die Konservierung von Streptokokken und die Erhaltung ihrer Tierpathogenität nach dem Ungermanschen Verfahren.* Hämolytische Streptokokken können in Serumröhrchen nach UNGERMANN längere Zeit lebensfähig und in ihrer Tierpathogenität sowohl in bezug auf die Dosis letalis wie in bezug auf die Erzeugung subcutaner Phlegmonen unverändert erhalten werden. Um sicher zu gehen, empfiehlt Vf. Überimpfung auf Blutagar und erneute Beschickung von UNGERMANNRÖHREN alle 2 Monate. Nichthämolytische, grünwachsende Streptokokken werden nicht regelmäßig 2 Monate hindurch lebend erhalten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 89—98. 18/11. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) Bo.

Yoshioka, *Untersuchungen über Pneumokokkenimmunität. II. Veränderungen der Agglutination bei Pneumokokken des Typus I, II und III und bei Streptokokken.* (I. vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 520; C. 1923. I. 205.) Typische Pneumokokken erleiden anscheinend regelmäßig serologische Veränderungen, wenn sie unter Bedingungen gehalten werden, die zu einem Virulenzverlust führen, wie Oberflächenkulturen auf ungeeigneten Nährböden, Züchtung bei 39°, zu weit gehende Austrocknung im Exsiccator. Die Veränderungen bestehen in weitgehender Verminderung der Agglutination mit homologen Seren und im Auftreten einer neuen Agglutinabilität für heterologe Sera. Auch durch Streptokokkenserum werden so veränderte Stämme bisweilen in gewissem Grade agglutiniert. Die Veränderungen treten unregelmäßig und sprunghaft auf, sie gehen auch nicht dem Grade der Virulenzabschwächung parallel. Aus einem hochvirulenten Streptococcus wurden auf verschiedene Weise 2 avirulente Varianten gewonnen, die mit mehreren Pneumokokkenserum teilweise bis zur Titerhöhe agglutinierten. Die eine Variante hatte gleichzeitig die Agglutinabilität für das mit dem (virulenten) Ausgangsstamm erzeugte Serum verloren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 232—46. 18/11. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.)
BORINSKI.

Charles George Lewis Wolf, *Der Mechanismus der Umkehr der Reaktion in Nährböden, auf denen der Bacillus diphtheriae wächst.* Wenn zur Bereitung von Diphtherietoxin auf einer Peptonbouillon von $p_H = 7,8$ Diphtheriebacillen gezüchtet werden, so wird die Rk. zuerst sauer bis etwa $p_H = 7,0$, dann schlägt aber plötzlich die Rk. um, der Nährboden wird alkal., und es werden Werte für p_H von 8,6 bis zu 8,8 erreicht. Diese in kohlenhydratfreien Nährlgg. auftretenden Erscheinungen beruhen darauf, daß erst flüchtige Säuren gebildet werden (saure Rk.) und dann in Carbonate verwandelt werden (alkal. Rk.). Auch Äpfelsäure und Bernsteinsäure können zur B. von Carbonaten durch den Diphtheriebacillus benutzt werden, nicht aber intermediär gebildete Ameisensäure. (Biochemical Journ. 16. 541—47. [1/6.] 1922. Cambridge, ADDENBROOKEs Hosp.)
ARON.

Rudolf Hasenöhrle und Julius Zellner, *Zur Chemie der höheren Pilze. XV. Mitteilung. Chemische Beziehungen zwischen höheren Pilzen und ihrem Substrat II.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. II b. 130. 479—99. [15/12.* 1921.] — C. 1922. III. 1059.)
PFLÜCKE.

4. Tierphysiologie.

M. Händel und E. Segall, *Zur Frage der sog. oligodynamischen Wirkungen. Versuche über Einfluß metallischen Kupfers auf Blutkatalase.* Blutkatalase wird durch metallischer Cu geschädigt, die Spontanzers. von H_2O_2 , jedoch nicht beeinflusst. Die Schädigung äußert sich stärker im Licht als im Dunkeln, bei Anwendung physiol. NaCl-Lsg. stärker als bei Anwendung von W. Gekupfertes H_2O u. Glasgefäße wirken wie blankes Cu. Der zeitliche Ablauf der Rk. der H_2O_2 -Zers. durch Katalase erfolgt auch bei Ggw. von blankem Cu bezw. $CuSO_4$ annähernd nach dem

Gesetze der monomolekularen Rk. Diese Beobachtungen können durch Lösungsvorgänge erklärt werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 1—11. 18/11. 1922. Wien, 2. med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Alphonse Labbé, *Über die Bedeutung der Alkalinität des Meerwassers bei der heterogenen Befruchtung*. Verss. mit Eiern der Polychaete Halosydna gelatinosa mit Sperma von Diplasterias rubens ergaben, daß die Alkalinisierung des Meerwassers das Eindringen von Sperma in heterogene Eier begünstigt; bei einem NaOH-Gehalt von 1,4—1,5% dringt das Spermatozoon ein, bei 1,65% nicht mehr. Über das Stadium der Aktivierung geht der Vorgang nicht hinaus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1199—1201. 1/5. 1922*)

LEWIN.

Zalia Jencks, *Studien über die Regeneration des Blutes*. Weiße Ratten vertragen Blutmengen bis zu etwa $\frac{1}{3}$ des Gesamtblutvol. ohne Schädigung der Regenerationsfähigkeit. Der Tod trat ein bei Blutentnahme von $\frac{1}{2}$ des Vol. Die Geschwindigkeit der Regeneration wurde beeinflußt, wenn aus der Nahrung ein oder mehrere Bestandteile ausgeschaltet wurden, doch gelangte der Organismus schließlich zur vollen Regeneration. Proteine beschleunigten letztere mehr als Kohlenhydrate oder Fett, vitaminreiche Nahrung selbst in sehr geringen Mengen. (Amer. Journ. Physiol. 59. 240—53. 1/2. 1922. [8/9. 1921.] New Haven [Conn.], YALE Univ.)

LEWIN.

Katharine Hope Coward und Jack Cecil Drummond, *Über die Bedeutung des Vitamins A für die Ernährung der Fische*. (Vgl. DRUMMOND, ZILVA und COWARD, Biochemical Journ. 16. 518; C. 1922. III. 1359.) Die Eier der braunen Forelle enthalten reichlich Vitamin A wie sich bei Verfütterung an Ratten ergab, die eine A-freie Grundnahrung erhielten. Dagegen ist dieses Vitamin A nicht mehr vorhanden in Forelleneiern, deren Dottersackinhalt bei der Entw. der Larvenfische schon fast aufgezehrt ist; das Vitamin muß also während der Entw. der Jungen aufgebraucht werden. Werden die jungen Fische von diesem Stadium ab mit einer an Vitamin A reichen Nahrung gefüttert, so wachsen sie gut und speichern wieder Vitamin A in ihren Geweben; erhalten sie aber das Vitamin A in ungenügender Menge, so ist das Wachstum unternormal und Vitamin A fehlt in den Geweben. Der Vorrat an Vitamin A in den Geweben der Fische stammt demnach aus der Nahrung. (Biochemical Journ. 16. 631—36. [8/7.] 1922. London, Univ. College.) AR.

Arthur Dighton Stammers, *Fütterungsversuche in bezug auf Vitamin A und B. III. Milch und das Wachstum fördernde Vitamine. IV. Der Vitamin A-Gehalt raffinierter Lebertrans*. (I. u. II. vgl. Biochemical Journ. 15. 489; C. 1922. I. 59.) Ratten, die durch eine von Vitamin A freie Nahrung im Wachstum gehemmt waren und Keratomalacie hatten, erholten sich bei Zulage von täglich 2 ccm Wintermilch tadellos, nahmen auch im Gewicht zu, erreichten aber nicht n. Größe und n. Gewicht. Auch auf Zulagen von Lebertran, allerdings raffinierter Proben, reagierten längere Zeit Vitamin A-arm ernährte Ratten nicht sehr prompt und erreichten nicht n. Gewicht. Vf. schließt hieraus, daß Tiere, deren Wachstumstrieb längere Zeit gehemmt worden ist, nur noch eine Größe erreichen können, die ihrem Alter entspricht. (Biochemical Journ. 16. 659—67. [10/6.] 1922. Port Sunlight, Unters.-Lab.)

ARON.

Casimir Funk und Julia B. Paton, *Studien über Vitamine B und D*. Zu Unters. über B-Vitamin erscheinen Tauben geeigneter als Ratten, weil diese einen zu komplizierten Vitaminbedarf haben. Bei täglichen Wägungen kann man schon in 4—5 Tagen die Wirksamkeit der Vitaminfraktionen beurteilen. Die Tauben sind bei Ernährung mit weißem Reis unter Zulagen weitgehend gereinigter B-Vitaminfraktionen über $\frac{1}{2}$ Jahr gehalten worden. — Eiereiweiß und Eialbumin wirken Vitamin B-sparend; es wird angenommen, daß hier eine spezif. Eiweißwrkg. vorliegt, nicht eine Wrkg. in dem Eiweiß enthaltenen Vitamins B. Die früher ver-

trete Auffassung, daß Kohlehydratreichtum der Kost den Vitaminbedarf erhöht, wird fallen gelassen. — Der Bedarf der einzelnen Tauben an Vitamin B ist sehr verschieden groß; durch Steigerung der Vitaminmenge wird die Nahrungsaufnahme nicht gesteigert. Es wurde versucht, das für Tauben bedeutungsvolle Vitamin B und das das Hefewachstum fördernde Vitamin D zu trennen. Alkali und Erhitzen im Autoklaven (3 Stdn. bei 25 engl. Pfund Druck) zerstört Vitamin B, schädigt aber D nur recht wenig. Wird auf einer Lsg., die beide Vitamine B und D enthält, eine Hefe gezüchtet, so wird das D-Vitamin von den Hefezellen gebunden und der Lsg. entzogen, während B-Vitamin zurückbleibt. (Journ. Metabol. Res. 1. 737—61. Juni 1922. New York, Columbia Univ.) ARON.

Kirsten Uthelm, *Schwere chronische Ernährungsstörungen im Säuglingsalter*. Bei schweren chronischen Ernährungsstörungen enthält das Blut nur 4—5% Eiweiß gegenüber 6—6½% bei n. Säuglingen. Die Blutmenge ist herabgesetzt und wahrscheinlich deshalb der Blutumlauf. Tierverss. bei Kaninchen zeigen, daß nach Verminderung der Blutmenge durch Unterernährung die Tiere schlecht gedeihen. — Nach schweren Ernährungsstörungen „athreptische“ Säuglinge haben ein herabgesetztes Oxydationsvermögen; eingeführtes Benzol (0,5 g per os) wird nicht oder nur in viel geringerem Umfange als von n. Kindern zu Phenol oxydiert. Im Urin wird eine vermehrte Menge organischer N-freier Stoffe ausgeschieden. *Kreatinin*, *Harnsäure* und *Aminosäuren-N* finden sich im Urin nicht vermehrt, dagegen in schweren Fällen organ. Säuren und ihnen entsprechend NH₃. — Im Stuhl werden große Mengen organ. Materials wieder ausgeschieden, bei schweren Fällen, direkt calorimetrisch bestimmt, bis zu 26% der aufgenommenen Nahrungsmenge; die Hauptursache hierfür ist die schlechte Fettresorption.

Die N-Retention ist negativ oder geringer als in der Norm; dem N entsprechend, gehen Ca und NaCl. Im Blutserum wird Na und weniger weniger anorg. P als in der Norm gefunden. (Journ. Metabol. Res. 1. 803—917. Juni 1922. St. Louis, WASHINGTON Univ.) ARON.

Frank P. Underhill, Wilder Tileston und Jean Bogert, *Stoffwechselstudien bei Tetanie*. Stoffwechselunterss. an einer an manifester Tetanie mit Magendarmstörungen leidenden Frau und Parallelverss. an zwei gesunden Vergleichspersonen zeigten bei der Tetanie keine wesentliche Störung im Ca-Stoffwechsel, nur war die Regulation des Ca-Gleichgewichtes vielleicht etwas labiler. Die Ausscheidung von Ca im Urin war gering. Der Ca-Gehalt des Blutes war bei der Tetaniekranken wesentlich geringer als bei den n. Personen und blieb es auch bei Ca-reicher Kost. Während die Patientin im Gewicht abnahm, war die N-Bilanz doch positiv, die N-Ausnutzung n. — Sehr charakteristisch für die Tetanie ist die große NH₃-Ausscheidung im Urin ohne andere Anzeichen von Acidose. Die Fettausnutzung war — vielleicht infolge der bestehenden Durchfälle — schlecht. (Journ. Metabol. Res. 1. 723—36. Juni 1922. New-Haven, YALE Univ.) ARON.

Charles D. Snyder, *Über die durch das schlagende Herz hervorgebrachte Wärme*. III. *Die Temperaturschwankungen während des Herzzyklus, oder das Thermokardiogramm der Schildkröte*. (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 47. 156; C. 1922. III. 566.) Die thermoelektrische Unters. ergab, daß ein Temperaturanstieg annähernd synchron mit der Zunahme der Muskelspannung erfolgt. Die mittlere Temperaturschwankung während des Herzzyklus betrug 0,0014°. Den ersten Temperaturanstieg im Thermokardiogramm kann man unmittelbar in Zusammenhang bringen mit den chemischen Rkk. bei der Muskelspannung. Es handelt sich bei diesen Temperaturschwankungen thermoelastischen Ursprungs um mittlere Werte von 0,0004°. Der systolische Anstieg der Temp. beträgt etwa 27% des Anstiegs des ganzen Schlags, für den die Summe der Anstiege positiv ist mit einem Wert von 0,0011 kleinen Calorien pro g Muskel und pro Schlag. Dieser Wert entspricht dem des Verbrauchs

einer äquivalenten Menge Dextrose durch das Säugetierherz, oder einer Dextrosemenge von $2,96 \times 10^{-7}$ g pro g Muskel und pro Schlag. Die im Thermokardiogramm beobachteten Temperaturschwankungen entsprechen verschiedenen Phasen, gemäß den verschiedenen mechanischen Phasen des Herzzyklus. Der systolische Anstieg entspricht einem höheren Wert als der Gesamttemp. aus den anoxydativen Rkk. im Muskel. Dieser Überschuß kommt auf Rechnung des thermoelastischen Effekts. Während der Diastole sinkt die Temp. bedeutend; aus dem umgekehrten thermoelastischen Effekt läßt sich dies nicht vollständig erklären. Etwa $\frac{3}{4}$ dieses negativen Wertes leiten sich aus endothermischen Prozessen her. Die postdiastolische Phase des Thermokardiogramms entspricht der Phase der Erholung. Es gibt zwei postdiastolische Temperaturanstiege, deren Wert der Oxydation von $\frac{1}{5}$ der Dextrosemenge entspricht, die für den Herzzyklus in Frage kommt. Der oxydative Anstieg erfolgt sonach in zwei bestimmten Phasen, die durch eine Phase voneinander getrennt sind, während welcher Milchsäure zu Dextrose aufgebaut wird. Bei Beschleunigung der Milchsäureoxydation erfolgt ein weiterer Anstieg im Thermokardiogramm. Zu einem Gleichgewicht gelangt die oxydative Rk. bei einem letzten Sinken im Thermokardiogramm. Wahrscheinlich erfolgt während dieser Phase der Wiederaufbau der Kohlenhydrate bis zum Glykogen. Bei sehr langsam schlagenden Herzen gibt es im Thermokardiogramm eine Periode des ruhenden Stoffwechsels ohne Temperaturschwankung. Die während eines einzigen Herzschlags im Thermokardiogramm zum Ausdruck kommenden chem. Rkk. entsprechen völlig dem am Skelettmuskel erfolgenden Ablauf von Ermüdung und Erholung. (Amer. Journ. Physiol. 59. 254—89. 1/2. 1922. [10/9. 1921.] JOHNS HOPKINS Univ. Med.-School.) LEWIN.

S. O. Mast und Y. Ibara, *Über die Wirkung von Äthylalkohol auf Kaulquappen*. Unter Zusatz von A. in Konz. von $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ ‰ zeigten Kaulquappen stärkeres Wachstum und Abnahme der Sterblichkeit. Vermutlich diente A. hier als Energiematerial. (Amer. Journ. Physiol. 59. 294—97. 1/2. 1922. [15/9. 1921.] JOHNS HOPKINS Univ.) LEWIN.

E. Louis Backman, *Über die Einwirkung des Chloretons auf die Reizbarkeit des Parasympathicus*. Wurden überlebende und isolierte Darmteile in Tyrodelsg. gebracht, so beeinflußt Chloreton in Konz. von 0,0025—0,005‰ die Kontraktibilität und die Kontraktionsfrequenz, auch den Darmtonus nicht. Wo *Pilocarpin* allein eine geringe Tonussteigerung mit mäßiger Kontraktionsvergrößerung oder geringe Tonussteigerung ohne Kontraktionsvergrößerung hervorrief, blieb der gleichzeitige Zusatz von *Pilocarpin* und Chloreton ohne Wrkg. Chloreton bewirkte also eine Verminderung der Reizbarkeit des parasympath. Systems. Dieser Tatsache muß bei Prüfung von *Organextrakten*, denen Chloreton zur Konservierung zugesetzt wurde, Rechnung getragen werden. Ähnlich verhält sich *Chloracetone*, dessen im *Hämostasin* enthaltene Menge schon ausreicht, um die erregende Wrkg. dieses Adrenalinpräparats in kleinen Konz. zu erklären. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 518—22. Sept. 1922. Upsala, Physiol. Inst.) LEWIN.

D. Lo Monaco, *Die Wirkung der Zucker auf die Sekretion der Bronchien*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 103—9. 3/2.* 1918. — C. 1918. II. 642.) BEHRLE.

Hans Friedenthal, *Über die klinische Bedeutung des Sulfocycansäureradikals*. Der Inhalt ist im wesentlichen schon an anderer Stelle (Centralblatt f. inn. Med. 43. 745; C. 1923. I. 173) wiedergegeben. Das *Suprajodan* ist eine chemisch neue Verb. aus Ca, Br und dem Sulfocycansäurerest. Das CNS-Ion wird nach der Darreichung im Körper ähnlich wie J gespeichert, anscheinend aber nicht in der Schilddrüse. (Dtsch. Med. Wchschr. 48. 1574—75. 24/11. 1922. Berlin.) SPIEGEL.

E. G. Martin und R. B. Armitstead, *Der Einfluß von Adrenalin auf den Stoff-*

wechsel des isolierten Skelettmuskels. Die Best. der Säureproduktion nach HAAS ergab für isolierte Frochsartorien im Frühjahr bei 20° $[H] = 110 \times 10^{-8}$. Die in Adrenalin getauchten Muskeln zeigten Zunahme des Ruhestoffwechsels um 25% bei Adrenalinkonz. 1 : 425000, um das Vierfache bei Konz. 1 : 200000. Es wird die Ansicht von BOOTHBY u. SANDIFORD (Amer. Journ. Physiol. 55) bestätigt, daß Adrenalin eine spezif. dynam. Wrkg. auf die Körperzellen ausübt. (Amer. Journ. Physiol. 59. 37—43. 1/2. 1922. [30/7. 1921.] STANFORD Univ.) LEWIN.

A. von Lingelsheim, *Eine Potentilla mit schleimhautreizenden Wirkungen.* Die frischen oder trockenen Fiederblätter der strauchigen Potentilla Salsowiana STEPH. erregen beim Riechen Kribbeln und prikelnden Niesreiz, bei Berührung der Zunge mit der Unterseite des Blattes einen brennenden, anhaltenden, an Pfeffer erinnernden Geschmack. Die Wrkg. ist durch den auf der unterseitigen Epidermis locker gelagerten, feinkörnigen Körper von krystallinischem Gefüge bedingt, der beim Erwärmen schmilzt und in Fettlösungsm. l. ist. (Apoth.-Ztg. 37. 428. 3/11. 1922. Breslau.) MANZ.

Louis Desliens, *Bluttransfusion und aphtöses Fieber.* Die Bluttransfusion geheilte Tiere bildet eine wirksame Waffe gegen das aphtöse Fieber, indem sie bedrohte Betriebe zu schützen erlaubt und indem das lebende Blut die Ansteckung in den infizierten Ställen hemmt. Ganz allgemein kann die Bluttransfusion im Stadium der erworbenen Immunität der Vaccination und Serotherapie zur Seite treten. (C. r. soc. de biologie 87. 976—77. 28/10.* 1922.) RÖTHIG.

E. M. Black, Marjorie Hupper und John Rogers, *Über die Wirkung bei Verfütterung von Nebennierenextrakt auf den Jodgehalt der Schilddrüse.* An Hunden wurde nach etwas hydrolysiertem wss. Extrakt der Nebenniere des Rindes per os innerhalb 45 Tagen Zunahme des J-Gehalts der Schilddrüse um etwa 70,4% beobachtet, nach Verfütterung großer Mengen Nucleoprotein der Nebenniere Zunahme um etwa 50,7%. Eine ähnliche Wrkg. wurde durch krystallinisches Adrenalin nicht erzielt. (Amer. Journ. Physiol. 59. 222—26. 1/2. 1922. [19/8. 1921.] Cornell Univ. College.) LEWIN.

C. Bennett, J. W. S. Blacklock und C. H. Browning, *Über die Wirkung von Flavin-Antiseptics auf lokalisierte pyogene Infektionen. Mit besonderer Rücksicht auf Heilprozesse.* Verbrennungen u. pyogene Infektionen wurden mittels Acriflavin oder Proflavin behandelt. Granulation u. Knochenbildung wurden unter der Behandlung nicht nachteilig beeinflußt. Die Epithelisierung wurde gefördert. (Brit. Medical Journal 1922. II. 306—9. 19/8. Glasgow, Western Infirmary.) LEWIN.

O. Schiemann, *Chemotherapeutische Versuche mit 3,6-Diaminoacridinverbindungen und anderen Farbstoffen.* Parallel mit den an anderer Stelle (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 247; C. 1923. I. 461) beschriebenen Verss. in vitro wurde auch die therapeutische Wirksamkeit einer Anzahl Farbstoffe untersucht. Geprüft wurden von 3,6-Diaminoacridinverb.: die Base, das Nitrat und Sulfat und das neutrale Trypflavin. Ferner Aurophosphin 4 G extra und G extra, sowie Chrysanalin (Phosphin extra) und Acridinorange Nr. 0, Tryparosan, Trypanrot und Trypanblau. Chinolingelb u. Chinolinrot. Nach den mitgeteilten Verss. sind mehrere Verb. der Acridinreihe, ferner Triphenylmethanderivate und Chinolinderivate im Mäusevers. wirksam gegen eine Anzahl septikämischer Bakterien. Jedoch wurden nur bei nicht zu starker Infektion Erfolge erzielt. Ein Nachteil der Acridinverb. bei der Allgemeinbehandlung liegt in ihrer starken Organotropie. Andererseits ist diese bei örtlicher Anwendung, wie bei der Wunddesinfektion, vorteilhaft. Intravenös injiziertes Trypflavin verschwindet verhältnismäßig schnell aus dem Kreislauf. Als wesentlichstes Ergebnis wurde festgestellt, daß zahlreiche Farbstoffe imstande sind, Infektionen durch einen oder mehrere der untersuchten Erreger (Hühnercholera, Pneumokokken, Streptokokken, Milzbrandbacillen, Friedländerbacillen) zu

beeinflussen und bei nicht zu schwerer Infektion einen Teil der behandelten Tiere zu retten. Außer bei Chinolingelb ergaben die Verss. in vitro eine stark entwicklungshemmende und baktericide Wrkg. der im Tierkörper wirksamen Stoffe. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 280—310. 18/11. 1922. Berlin. Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

K. Weise, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Wundinfektionsmittel aus der Acridinreihe*. Fortführung der Verss. von SCHEMANN u. WRESCHNER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 424; C. 1922. I. 1344). Spülungen mit *Trypaflavin* (1:500) und *Rivanol* (1:100) wirkten 1 Stde. nach der Infektion etwa gleich gut. Gegenüber einem besonders virulenten Stamm des *Streptococcus ARONSON* hatten einige neue Acridinverb., die sonst nicht so wirksam u. dabei recht giftig waren, auffallend guten Erfolg. Bei Infektion mit weniger virulenten Streptokokken waren die Ergebnisse recht günstig. Bei Verss. mit einem *Streptococcus*, der Mäuse von Wunden aus zwar ebenfalls sicher aber langsamer durch Allgemeininfektion tötete, gelang die Rettung von Tieren durch *Rivanol* noch 8 Stdn., durch *Trypaflavin* noch 24 Stdn. nach der Infektion. *Vuzin* ergab viel schlechtere Erfolge als die genannten beiden Acridinstoffe. Wundinfektionen mit „tierischen“ Erregern wurden ebenso gut beeinflußt wie Infektionen mit Bouillonkulturen. Bei einer *Staphylokokkenwundinfektion* am Kaninchen zeigten sowohl *Rivanol* wie auch 2 neue, wegen ihrer starken Wrkg. in vitro auf *Staphylokokken* ausgewählte Acridinverb. eine deutliche Heilwrkg. Auch auf die Infektion mit Anaeroben hatte *Trypaflavin* einen deutlichen Einfluß. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 56—76. 18/11. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) BORINSKI.

Shin Maie, *Salvarsanwirkungen. Nach Untersuchungen an der experimentellen Staphylokokkeninfektion des Kaninchens*. Es wurde die krankheitsbeschleunigende Wrkg. der intravenösen Neosalvarsanbehandlung bei der experimentellen *Staphylokokkeninfektion* des Kaninchens bei gleichzeitiger Infektion und Behandlung untersucht und in der Mehrzahl der Fälle nachgewiesen. Der Vorgang ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die in der ersten Zeit nach der Injektion zunächst weniger geschädigten *Staphylokokken* sich infolge der gleich nach der Injektion sich zeigenden organotropen Wrkgg. des Salvarsans um so leichter im Tierkörper ansiedeln. (Ztschr. f. Hyg. u. Inf.-Krankh. 97. 99—115. 18/11. 1922. Freiburg i. Br., Inst. d. Univ.) BORINSKI.

E. Hartwig, *Beitrag zur Frage der Hypertonie (arterielle Hypertension)*. Die essentielle (ohne krankhafte Veränderung an Herz und Nieren auftretende) Hypertonie braucht nicht auf beginnender Nierenaffektion zu beruhen, kann aber zu solcher u. zu Arteriosklerose führen. Als Ursache wird in solchen Fällen primäre Gefäßenge angenommen. Es empfiehlt sich deshalb, bei derartigen Hypertonien neben physikalisch-diätetischer, psychischer usw. Therapie besonders gefäßerweiternde Mittel anzuwenden. Hierfür verdient *Yohimbin* Spiegel hervorgehoben zu werden; die theoretische Begründung seiner Anwendung wird durch die praktischen Erfahrungen bestätigt. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 825—28. 23/12. 1922. Pritzerbe [Havel].) SPIEGEL.

H. Zeehuisen, *Über die Wirkung einiger giftiger Gase und Dämpfe auf Meeresschweinchen und weiße Ratten*. Weiße Ratten wurden in einer Atmosphäre von SO_2 in Konz. von 1:300 schon in 4—10 Minuten getötet, durch *Phosgen* bei einer Vol.-Konz. von 1:800 erst nach 30 Minuten. Die große Gefahr bei *Phosgenvergiftungen* besteht darin, daß das Initialstadium keine Beunruhigung erzeugt. Die sekundären Wrkgg. sind im Gegensatz zu denen von SO_2 stark und bleibend. Cl_2 wirkte erst giftig bei Vol.-Konz. zwischen 1:300 u. 1:125. Auch NO_2 ist weniger giftig als SO_2 . Symptomatisch verhalten sich SO_2 , Cl_2 und NO_2 annähernd gleich. Bei aufeinander folgender Einatmung von Cl_2 und SO_2 trat der Tod nicht so früh

ein wie bei Einatmung eines Gemisches dieser beiden Gase. Ebenso verhielten sich Cl_2 und NO_2 . Eine Mischung von Cl_2 und *Nitrosylchlorid* wirkte stärker als letzteres allein. Die tox. Wrkg. kam auf Rechnung des Cl_2 . Dämpfe von *Dimethylsulfat* töteten die Tiere nach 24 Stdn. Von allen untersuchten Gasen waren SO_2 und CO_2 am wenigsten schädlich. *Leuchtgas* hatte auf die Tiere nach 10—20 Min. nur geringe Wrkg. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 146—50. Sept. 1922. Utrecht, Lab. f. Path. Anat.) LEWIN.

M. F. Carrieu und M. Fabre, *Eine neue Massenvergiftung durch Arsenik*. In einem Bezirk aufgetretene Massenerkrankungen, von denen eigentümlicherweise nur männliche Erwachsene befallen wurden, konnten auf den Genuß von mit As_2O_3 vergifteten Wein zurückgeführt werden. Das Gift ist wahrscheinlich durch Verweselung mit Kaliummetadisulfit in den Wein gelangt. (Rev. d'Hyg. 44. 993 bis 999. November 1922.) BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Warren Coleman, David P. Barr und Eugene F. du Bois, *Klinische Calorimetrie*. XXX. *Stoffwechsel beim Erysipel*. Bei Erysipelfieber findet ebenso wie bei Typhusfieber starke Steigerung des Eiweißumsatzes statt. (Arch. of internal med. 29. 567—82. 1922. New York City, RUSSELL SAGE Inst. of pathol.; Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 14. 505—6. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

Russell L. Cecil, David P. Barr und Eugene F. du Bois, *Klinische Calorimetrie*. XXXI. *Beobachtungen über den Stoffwechsel bei Arthritis* (XXX. vgl. vorst. Ref.). Bei akuter, subakuter und deformierender Arthritis keine Abweichung im Gesamt- und Eiweißstoffwechsel, bei einem Falle mit kontinuierlichem Fieber 26% Erhöhung. (Arch. of internal med. 29. 583—607. 1922. RUSSELL SAGE Inst. of pathol.; Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 14. 506. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

David P. Barr, Russell L. Cecil und Eugene F. du Bois, *Klinische Calorimetrie*. XXXII. *Temperaturregulierung nach intravenöser Injektion von Proteose und Typhusvaccine*. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Bei auftretendem Schüttelfrost wird die Wärmeproduktion um 75—200° fast ohne Erhöhung der Wärmeabgabe gesteigert, dann sind beide kurze Zeit um 20—40% über den Grundwert erhöht, bei Entfieberung Wärmebildung unter zunächst noch wachsender Abgabe erhöht. Wärmeabgabe durch Verdampfung von W. ist an plötzlichen Änderungen der Körpertemp. unbeteiligt. (Arch. of internal med. 29. 608—34. 1922. New York City, RUSSELL SAGE Inst. of pathol.; Bellevue Hosp.; Ber. ges. Physiol. 14. 506. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

F. Kraus und S. G. Zondek, *Über die Durchtränkungsspannung. Mit besonderer Rücksicht auf die Bedeutung der Elektrolyte*. Teilfaktoren der Durchtränkungsspannung im tierischen Organismus sind die Grenzflächenpotentiale und der oxydative Chemismus. Letzterer stellt ein metastabiles Gleichgewicht im kolloiden, ternären System her: kritisches Fl.-Gemisch/Elektrolyt. Das kritische Fl.-Gemisch, z. B. im Kolloidtropfen der Muskelfibrillen, befindet sich im metastabilen Zustand, in den es aus der Labilität nur durch Arbeitsaufwand gelangen kann. Die Stabilisierung des Gleichgewichts kommt im wesentlichen durch Elektrolyte zustande. Die Wiederherst. der kolloiden Plasmastruktur der kontraktilen Substanz ist identisch mit der Phase der Erholung. Die Entmischung des kolloiden ternären Systems macht das Wesen der Verkürzung der Muskelfibrillen aus, eine „synaeretische“ Fl.-Abscheidung aus kolloiden Gemischen, die wahrscheinlich auch bei Sekretionsvorgängen stattfindet. Das Gegenteil der Synaeresis, also Fl.-Aufnahme, ist die Quellung, für welche die Energie aus der Oxydation der organ. Säuren gewonnen wird.

Komponenten der Grenzflächenpotentiale sind Membran, Salzelektrolyt, Puffer, Hormone, exogene und endogene Reizstoffe und Gifte, Fermente, vegetativer Nerv.

In der Plasmastruktur ist im Organismus ein mächtiges Grenzflächensystem gegeben. Die Membranen sind ein Gemisch von Kolloidelektrolyten, zu denen noch organ. Elektrolyte, wie Kreatin und Adrenalin, treten. Aus dem Verhältnis Membran: Salzelektrolyt ergeben sich die Grenzflächenpotentiale. Zur Erklärung dieser Beziehungen muß man außer der chem. Mischung, der HENRYschen Verteilung, der Osmose und Diffusion noch die DONNANSchen Verteilungsgesetze u. die Adsorption zu Hilfe nehmen. Dabei handelt es sich um die wechselnde Beladung mit antagonist. Ionen der K- u. der Ca-Gruppe. Direkt abhängig von diesen sind die H- und OH-Ionen. Durch K- und Ca-Ionen wird die ampholyte Membran veranlaßt, H- bzw. OH-Ionen abzdissociieren (Ca-Übergewicht H-Ionen, K-Übergewicht OH-Ionen). Es entsteht also einmal eine Kolloidelektrolytacidose, das andere Mal eine Alkalose. Ebenso wie aber die K- und Ca-Verteilung an der Membran Wrkg. der vegetativen Nerven ist, so sind Acidose und Alkalose Funktion dieser Nerven, wobei Vff. annehmen, daß der Sympathicus zur Acidose, der Vagus zur Alkalose an der Membran führt. K und Ca bewirken eine Änderung der Richtung der Diffusion von W. und Elektrolyt, Änderung der Durchlässigkeit für Kationen und Anionen. Die aus der Wechselwrkg. von Membran und Salzelektrolyt resultierende Acidose ist von der durch den oxydativen Stoffwechsel bedingten Acidose streng zu trennen. Die Rolle der Puffer kann von der Membran oder von Salzelektrolyten übernommen werden.

Der für die Kolloidstruktur der Membran maßgebende Chemismus steht in direkter Beziehung zum vegetativen Nervensystem, so zwar, daß letzteres den Kreatin- und Cholinstoffwechsel kontrolliert, vor allem aber die Verteilung von K und Ca. Der Sympathicus wirkt wie Ca, bzw. wie ein künstlich geschaffenes Ca-Übergewicht. Ca, Adrenalin, Atropin „ersetzen“ den Sympathicus. Die Salzelektrolyte werden unter dem Einfluß des vegetativen Nervensystems wechselnd mobilisiert u. fixiert, wodurch Membranen geladen, umgeladen, entladen werden. Die Regulation in den Zentren ist eingestellt auf Steuerung, nach zwei Typen der Autokatalyse u. auf die Herst. von Spiegeln (Temp.-Konstanz, Blutdruck, Blutzucker, osmotische Konz.).

Genauer beleuchtet wird das Zustandekommen der Wasserverschiebung in ihrer Abhängigkeit von den Grenzflächenpotentialen und vom Zustande der Membranen, was durch Diffusion mit Osmose allein nicht zu erklären ist, sondern auch durch die andern oben genannten Faktoren, zusammen den Binnendruck der Zellen, entsprechend dem, was in der Botanik Turgor heißt, ausmachen. Verss. über die Durchtränkungsspannung wurden von Vff. an Tieren mit überlebenden Organen angestellt. Zur Unters. auf Acidose und Alkalose dienten Indikatoren, wie Neutralrot und Rosolsäure. Ferner diente die Messung bioelektrischer Ströme zur Feststellung der am Organismus gesetzten Veränderungen. An Elektrokardiogrammen von isolierten Herzen bei Speisung mit W. oder mit RINGERScher Lsg. unter wechselnder Beigabe von K und Ca wurde die oben angegebene Bedeutung der Elektrolyte dargetan. Auf Zusatz von Adrenalin erhielt man ein Elektrokardiogramm, das genau dem nach Ca-Zufuhr entsprach, auf Zusatz von Muscarin das Bild der K-Zufuhr. Ohne Ca blieb die Adrenalinwrkg. aus.

Die Unters. der bioelektrischen Ströme erstreckte sich auch auf die Deformationsströme, die auf elektromotorische Wrkgg. zurückzuführen sind, welche durch Dehnen und Zusammenziehen fester Grenzflächen entstehen (Galvanisierung des isolierten Herzens), Elektrolytablenkung bzw. Elektrolytakkomodation. Durch Zufuhr von K- bzw. Ca-Ionen wird die Form der Deformationskurve meist in entgegengesetzter Weise beeinflußt. Bringt man das isolierte Froeschherz durch K zum Stillstand, so beobachtet man nach einiger Zeit wieder spontanes Schlagen, obgleich der K-Überschuß nicht entfernt wurde, was aus der verdrängenden Adsorption er-

klärt wird. Bei Eingriffen an den vegetativen Zentren erhält man Elektrokardiogramme vom Typus des Ca-Herzens, der auch bestehen bleibt, wenn man große Mengen K injiziert.

Der hier dargestellte Elektrolytturgor wirft Licht auf Vorgänge, wie die Ermüdung. Nach relativer Ermüdung eines quergestreiften Muskels wird unter Ca-Wrkg. sofort völlige Akinese hervorgerufen, unter darauffolgender K-Wrkg. teilweise Erholung. Der Tonus ist durchaus an K und Ca geknüpft. Es ist höchstwahrscheinlich ein anaboler Zustand und wirkt kompensatorisch bei Wiederherst. der physiko-chem. Muskelstruktur. Die Akinese des Herzens beruht auf der verlangsamten Wiederherst. dieser Struktur (Erholung). (Klin. Wchschr. 1. 1773—79. 2/9. 1922. Berlin.)

LEWIN.

A. N. Richards und O. H. Plant, *Über Harnbildung in der durchströmten Niere. Über den Einfluß von Veränderungen im renalen Blutdruck auf Menge und Zusammensetzung des Harns. Über den Einfluß von Adrenalin auf das Volumen der durchströmten Niere.* Durchströmungsverss. an der Kaninchenniere in situ unter verändertem Blutdruck, bedingt durch Splanchnicusreizung, durch Einw. von Adrenalin und Nitroglycerin, durch Unterbindung der Nierenvene und Spinalreizung, ergaben stets entsprechende Veränderungen in der Harnprod., woraus Vff. eine direkte Stütze für die Filtrationshypothese herleiten.

An der isolierten durchströmten Niere bewirkt Zusatz einer geringen Menge Adrenalin zum durchströmenden Blut einen Anstieg im Durchströmungsdruck und Anschwellung der Niere. Diese Wrkg. erklären Vff. durch Konstriktion des Vas efferens mit nachfolgender Erhöhung des intraglomerulären Drucks und Erweiterung der MALPIGHISCHEN Körper. Hieraus ergibt sich die diuretische Wrkg. von Adrenalin, Spinal- und Splanchnicusreizung. (Amer. Journ. Physiol. 59. 144—83. 1/2. 184—90. [15/8.] 1921. Univ. of Pennsylvania.)

LEWIN.

A. N. Richards und O. H. Plant, *Über die Wirkung geringer Dosen von Adrenalin und Pituitrin auf die Niere.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Durchströmung der Niere mit Blut wird verzögert, während gleichzeitig Nierenvol. und Harnausscheidung erhöht werden. Diese Wrkg. spricht für eine geringe Konstriktion des Vas efferens mit Steigerung des glomerulären Drucks. (Amer. Journ. Physiol. 59. 191 bis 202. 1/2. [15/8.] 1921. Univ. of Pennsylvania.)

LEWIN.

E. Cowles Andrus und Edward P. Carter, *Über die Wirkung von Veränderungen im Ionengehalt der Durchströmungsflüssigkeit auf das Kaliblüterhers. I. Auf den normalen Mechanismus. II. Auf Arrhythmien.* Eine durch Glucose hyper-tonisch gemachte Durchströmungsfl. steigerte die Reizerzeugung und Reizleitung und verkürzte die ventrikuläre Systole. Bei Verringerung des NaCl-Gehalts nimmt die Reizerzeugung bedeutend ab, die Reizleitung wird verzögert, die Kammerystole verkürzt. Ähnlich wirkt Überschuß von NaCl auf Reizerzeugung und Reizleitung. Die Kammerystole wird aber verlängert. Bei Abnahme von KCl in der Durchströmungsfl. nimmt die Reizleitung ab, die Kammerystole wird verlängert, der Kamertonus gesteigert. Bei Überschuß von KCl sinkt die Reizerzeugung, die Reizleitung ist gestört, die Kammerystole verkürzt, der Tonus stark herabgesetzt. Bei Fehlen von CaCl₂ war die Herzfrequenz herabgesetzt, die Reizleitung gehemmt, die Kammerystole etwas verlängert. Überschuß von CaCl₂ fördert die Reizleitung und steigert die Frequenz. Die durch Veränderungen im Ionengehalt der Durchströmungsfl. verursachten Arrhythmien zeigten nichts Typisches. (Amer. Journ. Physiol. 59. 227—39. 1/2. [7/9.] 1921. JOHNS HOPKINS Hosp.)

LEWIN.

Helen Bourquin, *Eine Studie über die Permeabilität der Placenta. I. Die Permeabilität gegenüber Agglutininen, Hämolsynen, Diphtherieantitoxin und Diastase.* Agglutinine und Hämolsyne nehmen nahezu die gleiche Konz. in mütterlichem und fötalem Blut an. Diphtherieantitoxin passiert schnell vom Fötus zur Mutter, langsam

umgekehrt. Der Diastasegehalt des fötalen Blutes ist in der Norm niedriger als der des mütterlichen, Zunahme in diesem führt in einzelnen Fällen zu einem geringen Anstieg im Fötus. Hier besteht wahrscheinlich die Fähigkeit, einen Überschuß von Diastase zu zerstören. (Amer. Journ. Physiol. 59. 122—43. 1/2. [12/8.] 1921. Chicago, HULL Physiol. Lab.) LEWIN.

George Marshall Findlay und **Ronald Mackenzie**, *Opsonine und vitaminarme Kostformen*. Ratten, die mit einer an Vitamin A und B, oder Meerschweinchen, die mit einer an Vitamin C-armen Nahrung gefüttert werden, zeigen keine Herabsetzung der opsonischen Kraft des Serums. Die phagocytäre Wrkg. der polymorphkernigen Leukocyten von Meerschweinchen mit chronischem Skorbut ist nicht herabgesetzt. (Biochemical Journ. 16. 574—77. [19/6.] 1922. Edinburgh, Lab. College of Physicians.) ARON.

Christen Lundsgaard und **Donald D. van Slyke**, *Über die quantitativen Einflüsse gewisser bei der Entstehung der Cyanose wirksamer Faktoren*. Das Auftreten von Cyanose hängt ab von der mittleren Konz. an reduziertem Hämoglobin (C) im capillären Blut. Vff. errechnen die Gleichung
$$C = \frac{lT + (1 + \alpha) D}{2(1 - \alpha)}$$
,

worin l derjenige Teil des Gesamthämoglobins ist, der in reduzierter Form durch die ventilierten Teile der Lunge geht, T = Gesamthämoglobinkonz., α der Teil des venösen Blutes, der ohne Passierung ventilierter Lungenteile in die Arterien gelangt, D = Konz. des Blutes an reduziertem Hämoglobin. Aus dieser Relation ergibt sich, daß etwa 40% venösen Blutes mit arteriellem gemischt werden können, ehe die Konz. an reduziertem Hämoglobin groß genug ist, um Cyanose zu erzeugen. Der Wert C , bei dem Cyanose sichtbar wird, schwankt zwischen 4—6 g pro 100 ccm Blut. (Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 280—82. Sept. [7/7.] 1922. New York, Hosp. of the ROCKEFELLER Inst.) LEWIN.

Ernst Friedrich Müller, *Über das Auftreten und die Bedeutung von baktericiden Schutzstoffen des Blutes im Verlauf der kroupösen Pneumonie*. In der Regel ist das Blut der Pneumoniekranken zum mindesten in vitro nicht imstande, eine Abtötung der Pneumokokken zu erreichen. Diese konnten sich vielmehr in fast allen Fällen auch im Blute der Pneumoniekranken vermehren. Es besteht ferner eine deutliche Verschiedenheit zwischen dem Verlauf der Vermehrung bei dem gesunden Blut und dem der Pneumoniekranken insofern, als bei letzterem durchweg eine Verzögerung der Keimvermehrung sichtbar wird, während man bei gesundem Blut in den meisten Fällen eine fast gerade ansteigende Kurve der Pneumokokkenvermehrung feststellen kann. Die baktericide Kraft des Blutes der Pneumoniekranken ist demnach gegenüber dem gesunden Blut wesentlich erhöht und bewirkt eine teilweise Abtötung der eingesäten Keime. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 26—43. 18/11. 1922. Hamburg. Med. Univ.-Poliklin.) BORINSKI.

E. G. Dressel und **W. Keller**, *Bakterientötende Kräfte im Serum von Gesunden und Kranken*. Im Serum klinisch gesunder Männer und bei klinisch gesunden Frauen im Menstruationsintervall finden sich keine Anthracocidine, indem solcher Frauen während der Menstruation baktericide Stoffe gegen Milzbrandbacillen, die nach 14 Tagen wieder verschwunden sind. Im Nabelvenenblut gesunder Neugeborener finden sich Baktericide gegen Milzbrand- und Typhusbacillen. Sera von klinisch kranken Mensch enthalten sehr reichliche Anthracocidine. Die Therapie kann die B. von Anthracocidinen steigern, sie kann sie jedoch bei zu großen Dosen zum Verschwinden bringen. Ebenso scheint das Zusammentreffen von verschiedenen schweren Organerkrankungen zu wirken. 50 der untersuchten Sera töteten Milzbrand- und Typhusbacillen ab. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 97. 151—61. 18/11. 1922. Heidelberg, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Harry Koenigsfeld, *Über Beziehungen zwischen Komplement und Cholesterin-*

gehalt des Serums. Mitteilung von Verss., aus denen hervorgeht, daß bei steigendem Cholesterin die Komplementmenge bis fast zum völligen Verschwinden abnimmt. Dementsprechend haben pflanzenfressende Tiere, wie Meerschweinchen usw., reichlich Komplement in ihrem Serum, der omnivore Mensch sehr wenig. Möglicherweise läßt sich bei Erkrankungen, bei denen ein niedriger Komplementgehalt auf eine ungünstige Prognose hinweist, aus diesen Verhältnissen durch diätetische Maßnahmen therapeut. Nutzen ziehen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 190 bis 196. 19/8. 1922. Freiburg i. Br., Med. Univ.-Poliklinik.)

BORINSKI.

Ernst Singer, *Über hämolytische Sera*. Die Bindung des hämolyt. Amboceptors an das homologe Blutkörperchen erfolgt im allgemeinen nach den Adsorptionsgesetzen. Amboceptoren gegen Menschen- und Hundeblut haben geringere Acidität als auf gleiche Weise erzeugte Hammelblutamboceptoren. Durch Erschöpfen der Immunsereen mit dem homologen Antigen lassen sich die *Hämolytine* von den *Hämagglutininen* trennen. Da hierbei der Komplementverbrauch ebenso wie die Agglutination nur geringfügig abgeschwächt wird, ist anzunehmen, daß der Komplementverbrauch von den Agglutininen bedingt wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 191—204. 25/10. [26/4.] 1922. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.)

SPIEGEL.

A. Wolff-Eisner, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Tuberkulinimmunität, speziell auch zu der antigenen Wirkung des Tuberkulins*. Tuberkulin ist kein „primäres Toxin“ (HAMBURGER), sondern wirkt erst toxisch unter dem Einfluß von Stoffen bakteriologischer Natur, welche der Körper hinzugeben muß. Die so zustande kommende lytische Wrkg. ist ein Sonderfall der Albuminolyse, die mit Verdauung und Abbau identisch ist. Die fortgesetzten Verss. sprechen für die Einheitlichkeit aller Tuberkuline; diese wird besonders durch Titerstellung mit Hilfe intracutaner Stichrkk. erwiesen. Während zwischen Antitoxinen und Antikörpern vom Charakter der Amboceptoren prinzipielle Unterschiede bestehen, sind die Ursprungskörper beider, die noch an der Zelle sitzenden Receptoren, gegenüber Toxinen und Endotoxinen von gleicher Wrkg., da sie Bindung der Gifte herbeiführen. Verss. zur Feststellung, ob sich im immunisierten Tier oder im tuberkulösen Menschen mit oder ohne Tuberkulinbehandlung im Serum oder in Erythrocyten Tuberkulin neutralisierende Stoffe finden, lieferten völlig negatives Ergebnis. Zu den FRIEDBERG'SCHEN Beobachtungen, daß bei Behandlung getrockneter Tuberkelbacillen mit akt. Meerschweinchenserum ein Gift zu gewinnen ist, das auf tuberkulöse Meerschweinchen anders als auf gesunde wirkt, bemerkt Vf., daß mit der intracutanen Injektion eine Abschwächung des Giftwertes des Tuberkulins von ihm niemals beobachtet werden konnte. Die von FRIEDBEEGER verwerteten Änderungen der Temp. sind beim Meerschweinchen von so vielerlei Faktoren abhängig, daß Schlußfolgerungen daraus auf passive Übertragung der Überempfindlichkeit dem Vf. nicht gerechtfertigt scheinen. Typische Überempfindlichkeit konnte durch Tuberkulinpräparate, allerdings nicht durch Alt-Tuberkulin, nach geeigneter Vorbehandlung erzeugt werden, daneben ohne lebende Tuberkelbacillen auch das pathol.-anatom. Bild der miliären Tuberkulose; mithin bestehen keine prinzipiellen Bedenken gegen Einreihung der Tuberkulinrkk. unter die anaphylaktischen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 35. 215—67. 30/11. [4/3.] 1922. Berlin.) SP.

Alessandro Lanfranchi, *Über die Möglichkeit des Überganges von Trypanosomen in die Milch*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. I. 369; C. 1916. II. 98.) Die Unterss. des Vf. bestätigen, daß im allgemeinen die Trypanosomen nicht von der Mutter auf den Fötus übergehen. Dann wurde festgestellt, daß Übergänge in die Milch möglich sind bei Ratten mit den Trypanosomen BRUCEY, EVANSI und LANFRANCHII, bei Meerschweinchen von den beiden letzteren und bei Pferden von Trypanosoma LANFRANCHII. In einem Fall wurde mit virus LANFRANCHII

mittels des Säugens die Infektion auf neugeborene Meerschweinchen übertragen. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 27. I. 62—67. 6/1.* 1918. Bologna, Inst. f. Pathologie und klin. Veterinärmedizin d. Univ.)

BEHRLE.

E. Hekma, Milchplättchen und Labgel. In der Milch finden sich außer Fettkügelchen und Leukocyten als morphologische Bestandteile noch Körperchen, die teilweise durch Berkefeldfilter, vollständig durch Chamberlandfilter zurückgehalten werden („Milchplättchen“), schließlich Körper, die Chamberlandfilter passieren („Lactocoonien“). Die Milchplättchen spielen eine wichtige Rolle bei der B. des Gerinnungsfermentgels. U. Mk. findet man die das Koagulat bildenden Fäden aus aneinandergereihten Milchplättchen zusammengesetzt. Im verd. Milchplasma zeigen die Milchplättchen BROWNSche Bewegung. (Archives néerland. d. Physiol. de l'homme et des animaux 7. 223—26. Sept. 1922. Hoorn, Inst. Agricole.)

LEWIN.

Magath, Die Fermentveränderung des Blutes bei vollkommener und teilweiser Entfernung des Thyreoideal- und Parathyreoidealapparates. Aus den mitgeteilten Unterss. geht hervor, daß die teilweise oder vollständige Entfernung des Schilddrüsen- und Beischilddrüsenapp., neben den bekannten Allgemeinstörungen des Organismus auch solche der fermentativen Eigenschaften des Blutes zur Folge hat. Die einzelnen Fermente zeigen hierbei ein völlig verschiedenes Verh. Einige werden verstärkt, andere abgeschwächt. Das Schilddrüseninkret reguliert den Eiweißstoffwechsel, indem es nach Art einer Kinase auf diejenigen Fermente einwirkt, die an der Analyse und Synthese des Eiweißes beteiligt sind. Das Beischilddrüseninkret, vor allem das der äußeren, reguliert den Zuckerstoffwechsel, indem es nach Art einer Kinase die amylyt. Fermente beeinflußt. Das Schilddrüseninkret wirkt nach Art einer Kinase auf die Katalase der Zellelemente. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 264—72. 19/8. 1922. Charkow, Exper. Pathol. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Walter Hülse, Zur Frage der Blutdrucksteigerung. II. Untersuchungen über gefäßverengernde Stoffe im Blute. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 30. 240; C. 1923. I. 383.) In Citratblut von Kaninchen finden sich keine gefäßverengernde Stoffe, entstehen auch nicht nachträglich innerhalb der Versuchszeit. Wichtig ist die Viscosität des Blutes; durch eine viscöse Durchströmungsl. (2 Teile 6%ig. Gummiarabicumlsg., 1 Teil 1,4%ig. NaCl- + 0,1%ig. KCl-Lsg., 1 Teil 6%ig. Na-Citratlsg., sodaneutral) werden sonst bei den Unterss. auftretende Störungen beseitigt, zugleich wird aber die Adrenalinwrkg. durch Tonuszunahme u. infolge physikalischer Einflüsse verstärkt bis zu ca. 1:500—800 Millionen, oft 1:1 Milliarde und darüber. Atropin hebt die Suprarenin wrkg. völlig auf, ist also geeignetes Erkennungsmittel für die Adrenalinatur einer gefäßverengernden Substanz. Venen- u. Arterienblut von Menschen mit n. Blutdruck wirkt nicht verengernd, arterielles jedenfalls weniger als Adrenalin 1:1,5 Milliarden. — Das physiologisch abgeschiedene Adrenalin ist beim Kaninchen bis ins rechte Herz verfolgbar; da aber im Lungenkreislauf nur ca. die Hälfte zerstört wird, muß es auch im peripheren Arterienblut noch enthalten sein, wenn auch biologisch nicht mehr nachweisbar. Mit der angewandten Methode kann die wahre AdrenalinKonz. des Blutes kaum bestimmt werden, sondern nur die Summe der vasomotorischen Kräfte, die sich aus erweiternden (wie Histamin) und verengernden (wie Hypophysin, Tyramin) zusammensetzen. — Auch bei den verschiedenen Formen von Hypertonien im menschlichen arteriellen Blut keine meßbaren gefäßverengernden Eigenschaften. Dagegen ist Adrenalin nach Injektion selbst kleiner, noch keine Blutdrucksteigerung verursachender Mengen leicht nachzuweisen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 30. 268—92. 14/11. [17/7.] 1922. Halle, Pharmakol. Inst. u. Med. Klin. d. Univ.)

WOLFF.

Elsie Hill und W. R. Bloor, Fettausscheidung. Fettanalysen der Faeces von Katzen zeigen große Konstanz im Gehalt und weitgehende Unabhängigkeit von

dem aufgenommenen Fett. (Journ. Biol. Chem. 53. 171—78. 11/7. [18/5.] 1922. Berkeley, Univ. of California.) SCHMIDT.

6. Agrikulturchemie.

Gerhard Lamberg und Eilh. Alfred Mitscherlich, *Über das Licht als Wachstumsfaktor*. Bei diesen im Freien ausgeführten Vegetationsverss. wurde die relative Lichtmenge, welche den verschiedenen stark beschatteten Pflanzen zur Verfügung stand, mit Hilfe des MITSCHERLICHschen Photometers und durch Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit einer verd. Oxalsäurelsg. bei Ggw. von Kaliumferrioxalat als Katalysator durch Titration mit KMnO_4 gemessen. Die Lichtmessungen nach beiden Methoden zeigten zwar im großen und ganzen Übereinstimmung, doch oft solch erhebliche Abweichungen, daß für die Versuchsergebnisse nur die nach der Oxalsäuremethode ermittelten Werte verwertet wurden. Aus den Unterss. der Vf. geht hervor, daß der Wachstumsfaktor Licht unseren Pflanzen in ausreichender Menge zur Verfügung steht, und der Wirkungsfaktor desselben unabhängig von der Art der Kulturpflanzen ist. Es wird also das MITSCHERLICHsche Wirkungsgesetz auch durch diese Unterss. bestätigt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 291—98. 1922. Königsberg, Landw. Inst. d. Univ.) BERJU.

F. Bornemann, *Zur Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen*. Erwiderung auf die Ausführungen von DENSCH. (Vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 32; C. 1922. I. 1254.) (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 326—29. 1922. Bad Nauheim.) BERJU.

B. H. Wildson, *Studien über Bodenfeuchtigkeit*. I. Ableitung theoret. Beziehungen bzgl. des Gleichgewichts einer sogenannten freien Lsg. die einen osmot. Druck mit dem in Kolloid- und Dampfform gebundenen W. hat und der Beziehungen zwischen der ungefähren Größe der Bodenpartikelchen und dem Membrandruck des W. im Boden bei verschiedenen Konz. Es werden Versuchsergebnisse mitgeteilt, welche die Veränderung des an die Bodenkolloide gebundenen W. mit dem osmot. Druck der Lsg. zeigen, und ferner Verss. beschrieben, in welchen der hydrostat. Druck infolge des Membrandruckes mit dem osmot. Druck der Bodenlsg. verglichen wird. Aus den Untersuchungsergebnissen folgert Vf. daß das verschiedene Verh. von Bodenlsgg. durch die Menge der Bodenkolloide bestimmt wird. Während im reinen Sande nur die Größe der Partikel und die Oberflächenspannung des W. das Emporsteigen der Lsg. bewirkt, hat das gebundene W. des Kolloids in jedem Punkte der Bodensäule bestimmten Wert und bestimmtes Gleichgewicht. Es wird daher die Konz. des Untergrundwassers in schweren Böden das capillare Emporsteigen des W. bewirken. Es ist daher zu erwarten, daß das Untergrundw. eines schweren Bodens salzreicher ist als das eines leichteren Bodens. (India Dept. Agr. Mem. Chem. [6.] 1921. 116; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 273—75. Nov. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

E. H. Robinson und D. E. Bullis, *Studien über Bodensäuren*. (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 277—78. Nov. 1922. — C. 1921. III. 1178.) BERJU.

W. H. Mac Intire, *Das Wesen der Bodensäure in Bezug auf ihre quantitative Bestimmung*. Obgleich aus Mineralböden Salze organ. Säuren isoliert werden konnten, ist es nach dem Vf. bisher noch nicht gelungen, eine freie organ. Säure aus diesen zu extrahieren. Die Acidität der Böden wird gewöhnlich durch Verlust an anorgan. Salzen des Ca und Mg und durch Hydrolyse der Erdalkali-Kieselsäurekomplexe bewirkt, wodurch der Säurewert steigt. (Vgl. auch Journ. Ind. and Engin. Chem. 8. 572; C. 1918. I. 566.) (BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 275—77. Nov. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

B. Aarnio, *Die Absorption des Ammoniumions aus Lösungen verschiedener Ammoniumsalze und die Einwirkung von Elektrolyten auf dieselbe*. Durch Ab-

sorptionsverss. des Vf. wird die Beobachtung HENNEBERGS (Jahresbericht über die Fortschritte der Agrikulturchemie 1858. S. 25.), daß von $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nahezu die gleichen Mengen, dagegen aus $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ meist mehr NH_4 durch den Boden absorbiert wird, bestätigt. Dies beruht hauptsächlich darauf, daß letzteres Salz sich hydrolyt. spaltet und die hierdurch entstehenden freien OH den Dispersionsgrad vermehren. Unterss. über die Beeinflussung der Absorption des NH_4 durch verschiedene Elektrolyte ergaben, daß die Absorption durch diese herabgedrückt wird, am stärksten von den stark dissoziierten freien Säuren und den 3wertigen Kationen, schwächer von den 2- und 1wertigen. Nur die dispergierenden Verb. (Na_2CO_3 und NaOH) vermehren die Absorption. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 320—25. 1922. Helsingfors.) BERJU.

E. Ramann, „Pufferwirkungen“ der sauren kohlen-sauren Salze und ihre Bedeutung für die Waldböden. Aus seinen gemeinschaftlich mit H. JUNK ausgeführten Unterss. folgert Vf., daß durch die Ggw. saurer Carbonate die Zers. anderer im Boden befindlichen Basen vermindert wird, hauptsächlich infolge eines sich bildenden Gleichgewichtszustandes zwischen den in Lsg. vorhandenen Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil. Durch diese „Pufferwrkg.“ wird die schädliche ungenutzte Verwitterung durch „freie“ CO_2 verzögert. Vf. berechnet die in Carbonate umgebildete, auf Kalk bezogene Basenmenge, welche der Boden je ha alljährlich in der Streu erhält, bei Kiefer auf 130—193 kg, bei Fichte auf 536 kg, bei Buche auf 454 kg. Diese recht erheblichen, dem Boden zugeführten Basenmengen üben in den Bodenlsgg. als saure Carbonate Pufferwrkgg. aus. Durch die Aufdeckung der Pufferwrkg. wird es erklärlich, daß durch längere Zeit fortgesetzte Streuentnahme dem Boden viel mehr Mineralstoffe entzogen werden, als dem absol. Gehalte der geworbenen Streu entspricht. Der Verwitterung der oberen Schichten durch die freie CO_2 wird durch die Streuentnahme freie Bahn geschaffen, während durch die Streu selbst die verhältnismäßig geringen Mengen saurer Carbonate entfernt werden, welche bisher die Pufferwrkg. ausübten. Wahrscheinlich ist die Pufferwrkg. allen sehr schwachen Säuren, die stärker in Ionen gespaltene Salze bilden, und auch den Humussäuren gemeinsam. (Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen 4. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 336—37. 1922. Ref. BUSSE.) BERJU.

Engels, Die Bedeutung der Kalkdüngung für Boden und Pflanze und die Wirkung der verschiedenen Kalkformen. Allgemeine, kurze Angaben über die Ca-Bedürftigkeit der einzelnen Kulturpflanzen und die pflanzenphysiolog. Funktionen des Ca. Besprechung der chem.-physikal. Wrkg. der verschiedenen Ca-Düngemittel auf den Boden. Besonders hervorgehoben wird die große Bedeutung des Ca für die Nitrifikation des Boden- und Düngerstickstoffes. (Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkultur 1922. 92. 192. 227. 240. 251. 260; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. B. 548—50. Ref. DENSCHE.) BERJU.

Harald R. Christensen, Untersuchungen über das Kalkbedürfnis des Bodens. Bericht über gemeinschaftlich mit O. H. Larsen bereits 1911 ausgeführte method. Unterss. zur Ermittlung des CaO-Bedürfnisses der Mineralböden (vgl. CHRISTENSEN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 43. II. Abt. 43; C. 1915. I. 700). Es wurden 129 Mineralböden untersucht und die Ergebnisse durch Felddüngungsverss. kontrolliert. Die CO_2 -Best. ergab im allgemeinen keinen sicheren Aufschluß über die CaO-Bedürftigkeit der Böden. Von 32 Böden mit weniger als 0,11% in NH_4Cl l. CaO hatten 80% einen sicheren und guten Ausschlag auf CaO-Zufuhr gegeben. Von 52 Böden mit mehr als 0,20% in NH_4Cl l. CaO hatten sich nur einzelne als CaO bedürftig erwiesen. Keine bestimmten Beziehungen zu der CaO-Bedürftigkeit des Bodens lassen die dazwischenliegenden Werte, 0,11—0,20%, erkennen. Das Gleiche gilt für die neutral reagierenden Böden. Dagegen hatten die auch nur andeutungsweise lackmussauren Böden so gut wie immer stark auf CaO Zufuhr

reagiert. Keiner der sauer reagierenden Böden ergab Azotobaktervegetation. Unter den schwach alkal. bis alkal. reagierenden Böden waren CaO-Mangel und Fehlen der Azotobaktervegetation äußerst selten vorgekommen. Nach den Ergebnissen der Unters. wird man damit rechnen können, daß ungefähr 80% der keine Azotobaktervegetation erzeugenden Böden ausgesprochen CaO-bedürftig sind, die übrigen 20%, sind aber auch außerordentlich arm an bas. Substanzen und werden daher wahrscheinlich bald CaO-bedürftig werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. A. 265—90. 1922. Kopenhagen, Statens Planteavlslaboratorium.) BERJU.

W. H. Harrison und S. Das, *Die Bindung löslicher Phosphate in kalkhaltigen und kalkfreien Böden*. Perkolationsverss. über die Verteilung l. Phosphate zeigten, daß die Verteilung von Superphosphaten durch einen Ca-freien Boden von gleichmäßiger Art und eine Funktion der Perkolationsstiefe ist. Infolgedessen ist die Wrkg. der Superphosphate bei solchen Böden als weitgehend zu bezeichnen. Bei kalkhaltigen Böden wird der größere Teil der P_2O_5 in den oberen Lagen zurückgehalten. Die Superphosphatdüngung besitzt daher in solchen Böden nur eine beschränkte Wrkg. Bei einem Perkolationsvers. mit einem l. Phosphat, das keine oder nur geringe Rk. mit $CaCO_3$ aufwies, wurde eine vergleichsweise geringe Menge P_2O_5 im ersten Abschnitte des Bodens zurückgehalten, und es war die zurückgehaltene P_2O_5 gleichmäßiger durch die Bodensäule verteilt als im Falle des Superphosphates. Die l. P_2O_5 perkolierte zu den tieferen Lagen und wurde dort in verhältnismäßig großen Mengen gefunden. Vf. folgert aus seinen Verss., daß Düngung mit Superphosphat in Ca-haltigen Böden verhältnismäßig viel unwirksamer ist als in Ca-freien Böden. (Ind. Dept. Agr. Mem. Chem. [5] 1921. 195; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 286—88. Nov. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

v. Brehmer, *Der Einfluß des Kali auf den inneren Bau der Kartoffelpflanze*. Mitteilungen über die Ergebnisse von Kartoffelkulturen in K-freiem und K_2CO_3 enthaltendem Quarzsand. Durch anatomisch-mikrochem. Unters. wurde nachgewiesen, daß besonders die dem Aufbau der Pflanzen und der Leitung der gebildeten Stoffe dienenden Zellen sich bei starker K-Düngung durch erhebliche Steigerung ihrer Wachstumsenergie auszeichneten. Da hierdurch die Beschaffenheit und Menge des Protoplasmas und demnach auch das Eiweiß günstig beeinflußt wird, folgert Vf., daß die durch K begünstigte Zellteilung erst eine Folgeerscheinung der Einw. des K auf das Eiweiß ist. Verss. zur Erforschung der Eiweißsynthese ergaben, daß das Eiweiß mit dem Salz oder dessen Ionen eine Verb. eingeht, daß die Eiweißkörper in verd. Lsgg. von Alkalisalz löslicher sind als im reinen W. und deren Löslichkeit in konz. Alkalisalzlsgg. wiederum abnimmt, bis schließlich das Eiweiß ausgeschieden wird, und daß ferner eine bestimmte Salzkonz. notwendig ist, um dem Protoplasma und damit auch dem Eiweiß den für das Wachstum günstigen Zustand zu geben. (Mitt. a. d. Biol. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirtsch. 21. 274. 1921; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung I. Abt. B. 550. 1922. Ref. BERJU.) BERJU.

Sava Salvatore, *Der Haselbusch in der Waldkultur und das Unterholz der Wälder*. Vf. empfiehlt den Anbau der beiden Haselarten *Corylus silvestris* und *glandulosa* und gibt Kulturangaben. Beigegeben sind Aschenanalysen für das Holz und Analysen frischer Zweige. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 278—91. 1922.) GRIMME.

M. Bresaola, *Mitteilung über Getreidekultur*. Bericht über Anbauverss. mit verschiedenen Rassen von Roggen, Hafer und Mais. Zusammenstellung der für Italien brauchbaren Sorten. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 318—81. 1922.) GRIMME.

W. Mevius, *Beiträge zur Physiologie „kalkfeindlicher Gewächse“*. Aus seinen Verss. mit Sphagnumarten und Wasserkulturen mit *Pinus Pinaster* und *Sarothamus scoparius* folgert Vf., daß diese Pflanzen nicht im eigentlichen Sinne kalkfeindlich

sind, sondern daß CaCO_3 diese Pflanzen nur durch seine alkal. Rk. schädigt. Für das Wachstum beider Pflanzen ist Ca unbedingt erforderlich. (Jahrb. f. wiss. Botanik 60 147; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. Abt. A. 333. 1922 Ref. LAKON.)

BERJU.

J. J. Lipmann und A. W. Blais, *Stickstoffverluste bei intensiver Feldbearbeitung*. Studien über N Verluste in Gefäßen mit natürlicher Drainage mit einem 5-jährigen Fruchtwechsel von Mais, Hafer, Weizen und Timothee während der Dauer von 20 Jahren. N-Bestst. in Proben des ursprünglichen Bodens und in später entnommenen Proben ergaben während der 3 ersten 5-jährigen Perioden, nach Abzug des durch die Ernten weggenommenen N pro Gefäß einen N-Verlust, der auf den acre umgerechnet pro Jahr 103 lbs betrug. Einige Ausnahmen mit einem kleinen N Gewinn sprechen nicht gegen die Tatsache, daß diese Böden in den meisten Fällen einen konst. N-Verlust aufweisen. (Soil Sci. 12. I. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Cb. 51. 285—86. Nov. 1922. Ref. PABST.)

BERJU.

E. Haselhoff, K. Fluhrer und F. Haun, *Versuche mit Reizstoffen*. Vff. berichten über Unterss., in denen die Wrkgg. von geringen Beidüngungen von MnSO_4 , MnCO_3 , PbNO_3 , S, Mn-Schlacke und Milodünger auf die Entw. und den Ertrag verschiedener Kulturpflanzen geprüft wurde. Die Ergebnisse dieser Unterss. zeigen, daß von einer besonderen Wrkg. der geprüften Reizstoffe allgemein nicht die Rede sein kann weder nach der günstigen noch der ungünstigen Richtung hin. Jedenfalls sind die beobachteten Wrkgg. nicht so wesentlich, daß sie für prakt. Verhältnisse von Bedeutung sein könnten. (Landw. Vers.-Stat. 100. 59—78. Nov. 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

Sam. F. Trelease, *Das Wachstum von Reis in Beziehung zu den Verhältnissen der Düngesalze zu einander bei Bodenkulturen*. (Vgl. Philippine Journ. of Science 17. 527; C. 1922. I. 362.) Verwendet wurden bei den Verss. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. K_2SO_4 , die in 36 verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt, dem Boden zugesetzt wurden. Der Boden war toniger Lehm, der Reis gehörte zur Art *sauglay puti*. Die Verss., die im einzelnen eingehend hinsichtlich Anstellung u. Ergebnissen erörtert werden und sich auf die Unters. des Einflusses der äußeren Umgebung auf das Wachstum der Pflanze beschränkten, haben zu eindeutigen Ergebnissen nicht geführt. (Philippine Journ. of Science 16. 603—27. Juni. 1920.)

RÜHLE.

Alvin Fox, *Düngung der Orangenbäume*. Als geeignete Düngemittel empfiehlt Vf. besonders swl. Formen der P_2O_5 -Dünger, Kaliummagnesiumsulfat und Chilisalpeter. Stallmist soll nur in ganz geringem Umfange oder gar nicht verwendet werden, da durch ihn die B. dickschaliger und wenig schmackhafter Früchte gefördert wird. (Amer. Fertilizer 57. 46. 82—84. 18/11. 1922. Fort Myers [Fla.])

BERJ.

J. N. Harper, *Düngung der Pfirsiche*. Eingehende Vorschriften für die Kultur und Düngung der Pfirsichbäume in den südöstlichen Teilen der Ver. Staaten. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Bodentypen daselbst wird neben Gründüngung die reichliche Verwendung künstlicher Mischdünger, je nach der Bodenart und Alter der Bäume verschieden zusammengesetzter „kompletter Dünger“ empfohlen. (Amer. Fertilizer 57. Nr. 11. 46. 67—68. 2/12. 2/12. 1922. Atlanta.)

BERJU.

Clausen, *Prüfung der Wirkung steigender Stickstoffgaben*. Bericht über *Düngungsverss.* mit Kaliammonsulfatsalpeter, Ammonsulfatsalpeter, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und N_2NO_3 . Als allgemeines Ergebnis zeigen diese Verss., daß durch Anwendung noch größerer N-Gaben, als bisher auf n. Böden üblich waren, die Roh- u. Reinerträge ganz erheblich gesteigert werden können. (Dtsch. Landw. Presse 49. 207. 216. 227. 1922; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. 1. Abt. B. 547—48. 1922. Ref. BERJU.)

BERJU.

E. Haselhoff, Versuche mit Rehmsdorfer organischem Stickstoffdünger. Gefäß- und Parzellenverss. mit einem von dem Verein der chemischen Fabriken in Zeitz aus tierischen Abfällen durch Dämpfen und Aufschließen mit Säuren hergestellten und mit obigem Namen bezeichneten Dünger zeigten, daß die N-Wrk. desselben gegenüber derjenigen des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erheblich zurückbleibt. Rohes Ledermehl zeigte in der Mehrzahl der Fälle überhaupt keine Wrkg. Bessere Wrkg. wurde mit gedämpftem Ledermehl erzielt; doch auch die noch bessere N-Wrk. des mit H_2SO_4 aufgeschlossenen Ledermehles zeigte nur $\frac{1}{2}$ der Wrkg. des Ammoniakstickstoffes. Die Unters. der N-Wrk. dieser Düngemittel nach dem amerikan. *neutralen Kaliumpermanganatverf.* ergab erheblich höhere N-Wirkungszahlen, als nach den Ergebnissen der Düngungsverss. zu erwarten war; außerdem war die Permanganatlöslichkeit des N der beiden Ledermehle unter sich nahezu gleich und zugleich wenig abweichend von derjenigen des N des fertigen Rehmsdorfer Düngers. Daraus folgt, daß diese Methode keinen Anhalt für die Wrkg. dieses Düngers gewährt. Auch zwischen dem Gehalt an Gerbstoff oder H_2SO_4 und demjenigen an KMnO_4 l. N bestehen keine Beziehungen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung l. Abt. B. 510—19. 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

E. Haselhoff, O. Liehr und K. Fluhrer, Versuche mit Stickstoffdüngern. Aus den Ergebnissen der seit 1914 fortgesetzten Unterss. über die zweckmäßigste Verwendungsart des CaCN_2 folgern Vf., daß weder die Zeit noch die Art der Unterbringung bestimmend für die Wrkg. desselben sind, und daß bei dem CaCN_2 Faktoren mitwirken müssen, denen man nicht immer Rechnung tragen kann. Im Durchschnitt aller Verss. erreicht die Wrkg. des N im CaCN_2 diejenige des N im NH_3 nicht; vereinzelt ist sie zwar besser, zum Teil fällt sie aber auch unter die Hälfte dieser Wrkg. Beimengungen von Fe- u. Mn-Salzen sind ohne Einfluß auf die Wrkg. des Kalkstickstoffes. Vergleichende Gefäß- und Parzellenverss. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Harnstoff, salpetersaurem Harnstoff, Na- u. K-Ammonsalpeter u. BURKHEISERS Salz zeigten, daß die Wrkg. des N dieser neuen N-Dünger mit wenig Ausnahmen nahezu die gleiche und etwas besser als die Wrkg. des N im $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist. Bemerkenswert war besonders die günstige Wrkg. des NH_4Cl . Freilandverss. zum Vergleich der N-Wrk. des NH_4HCO_3 mit der des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ergaben bei Kartoffeln keine Unterschiede, bei Futterrüben blieb der Ertrag an Rüben nach der Düngung mit ersterem etwas zurück, doch wurde dies durch einen größeren Gehalt an Trockensubstanz und Zucker nahezu ausgeglichen. Nach Unterss. von Haun verlor eine Mischung von 200 g feuchtem Boden und 20 g NH_4HCO_3 mit 16,81% N nach etwa 20 Stdn. 0,445% ihres N-Gehaltes, bei Ggw. von CaCO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrug diese Verluste bzw. 1,770 und 2,748%. Es ist daher trockne Aufbewahrung und baldige Unterbringung dieses Düngers erforderlich. (Landw. Vers.-Stat. 100. 37—58. Nov. 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

E. Haselhoff und O. Liehr, Versuche mit Rhenaniaphosphat. Vergleichende Unterss. über die Wrkg. der P_2O_5 des *Rhenaniaphosphates* älterer Herstellungsart und des *Thomasmehls* ließen weder bei Gefäß- noch Feldverss. einen erheblichen Unterschied der P_2O_5 -Wrkg. beider Düngemittel erkennen. Die Rk. des Bodens, welche entweder schwach alkal. oder neutral war, hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Wrkg. der beiden P_2O_5 -Formen ausgeübt. (Landw. Vers.-Stat. 100. 21 bis 30. Nov. 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

Emil Haselhoff, Versuche mit Schröders Phosphatkali. (Vgl. POPP, Landw. Jahrb. 49. 729; C. 1916. II. 767.) Bei Gefäßverss. war die Wrkg. u. Ausnutzung der P_2O_5 des Phosphatkalis etwas geringer als derjenigen des Thomasmehles; dagegen war das Ergebnis des Freilandverss. für das Phosphatkali sehr günstig.

Landw. Vers.-Stat. 100. 31—36. November 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

B. L. Hartwell, *Kalken mit Kalk von hohem Magnesium- oder Calciumgehalt*. Mitteilung über die kalkende Wrkg. von Kalksteinen und ihrer gebrannten und hydrierten Prodd. von hohem Mg- bzw. Ca-Gehalt auf Miami-Lehmoden. (N. C. Dept. Agr. Bul. 1921. 14; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 288—89. Nov. 1922. Ref. PABST.)

BERJU.

M. Schmoeger, *Felddüngungsversuche*. Mitteilung über 35 in der Provinz Westpreußen in den Jahren 1903—1917 ausgeführten Felddüngungsverss. zur Ermittlung der Ca-, K-, P_2O_5 - und N-Bedürftigkeit der Böden. Infolge Ca-, K- und P_2O_5 -Düngung wurden teilweise, infolge N-Düngung durchweg Mehrerträge erzielt. (Arbeit. d. Dtsch. Landw.-Gesellsch. 304. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. Abt. B. 545—47. 1922. Ref. WIESSMANN.)

BERJU.

O. Nolte, *Die Heilung „kranker“ Böden*. In den Gebieten um Oker, Aafeld und Langelsheim werden häufiger Bodenkrankungen wahrgenommen, die durch die „Pochtrübe“, den bei der Erzgewinnung in den Oberharzer Hütten abfallenden Schlamm, der insbesondere Pb, Cu, Zn neben As, S, Se und anderen Verbb. aus den Erzen enthält und durch gelegentliche Überschwemmung auf die Äcker gelangen, verursacht werden. Hierdurch wird das Pflanzenwachstum stark geschädigt und zuweilen vollständig verhindert. Vf. zeigt an *Düngungsverss.*, daß es möglich ist, durch zweckmäßige Düngung solche, durch die Pochtrübe vergiftete Böden, wesentlich zu verbessern. Besonders reichliche Zufuhr von CaO u. N als $NaNO_3$, Ammonsulfatsalpeter, Natronammonsalpeter usw. hatten bewirkt, daß auf den vergifteten Versuchspartellen befriedigende Erträge erzielt werden konnten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. Abt. B. 526—30. 1922. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.)

BERJU.

Schwappach, *Über künstliche Düngung im forstlichen Betriebe*. Bericht über neuere Forstdüngungsverss. und Angaben von Düngungsnormen für den forstlichen Großbetrieb und für die Düngung der Forstgärten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. Abt. B. 520—25. 1922. Eberswalde.)

BERJU.

G. d'Ippolito, *Untersuchungen und Arbeiten der Landwirtschaftlichen Versuchstation Modena in den Jahren 1921—1922*. Bericht über Anbauverss. mit verschiedenen Roggenarten, über die Kultur von Manioc, Düngungsverss. bei Getreide unter Tränkung des Saatgutes mit verschiedenen Düngerlsg., mißlungene Bekämpfung der Peronospora mit einer $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. einer Mischung von 6 Teilen CaO und 1 Teil $Al_2(SO_4)_3$, Beizverss. mit Uspulun u. Tätigkeit der Samenkontrollstation. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 382—86. 1922.)

GRIMME.

Zade, *Experimentelle Untersuchung über die Infektion des Hafers durch den Haferflugbrand (Ustilago avenae Jens.)*. Auf Grund der Ergebnisse seiner Haferflugbrandverss. folgert Vf., daß die fungicide Wrkg. chemischer Beizmittel nur auf Grund praktischer Feldverss. mit Haferkörnern, die aus künstlich infizierten Blüten hervorgegangen sind, erprobt werden kann, weil die Sporen, entgegen der bisherigen Annahme, nicht derjenige Teil des Brandpilzes sind, den das betreffende Beizmittel abtöten muß, um das Auftreten des Brandes zu verhindern. (Landw. Ztg. 71 393 bis 406. 1. u. 15/11. 1922. Leipzig.)

BERJU.

A. Morettini, *Einfluß der Kupferbehandlung auf den Getreideertrag*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 54. 293; C. 1922. I. 388.) Aus den Verss. folgert Vf., daß trockne Behandlung gegenüber fl. Beizung eine Ertragssteigerung hervorruft, daß Saatkorn nach der fl. Behandlung vor der Aussaat wieder getrocknet, so bleibt die sonst beobachtete Ertragsminderung aus. Am meisten ertragsteigernd wirkte $CuCO_3$. Da die trockne Beizung ebenso gut desinfizierend wirkt als die fl.,

sollte man letztere unterlassen. (Staz. sperim. agrar. ital. 55. 265—77. [Aug.] 1922. Perugia, Landwirtsch. Vers.-Stat.) GRIMME.

A. Morgen, C. Windheuser, Elsa Ohlmer und G. Schöler, *Über den Ersatz von Eiweiß durch Harnstoff bei Milchtieren*. Als Versuchstiere dienten 1 Schaf und 5 Ziegen. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei den früheren Verss. (vgl. MORGEN, SCHÖLER usw., Landw. Vers.-Stat. 99. 1; C. 1922. I. 786) und führte auch im allgemeinen zu den gleichen Ergebnissen. Bei den diesjährigen Verss. trat besonders deutlich hervor, daß der Harnstoff eine gebaltreichere, und zwar besonders fettreichere Milch geliefert hat, doch der Gesamt-ertrag an Milch durch ihn etwas erniedrigt wurde. (Landw. Vers.-Stat. 99. 359 bis 366 Juli 1922. Hohenheim, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

F. Honcamp, *Über den Futterwert des Kartoffelkrautes*. Aus den Ergebnissen seiner Fütterungsverss. an Hammeln mit 2 in üblicher Weise durch direkte Feuerungsgase getrockneten Proben von Kartoffelkraut berechnet Vf. folgende Ver- dauungskoeffizienten der verschiedenen Nährstoffgruppen des Kartoffelkrautes.

Probe	Organ.Subst.	Rohprotein	N-freie Extraktstoffe	Rohfett	Rohfaser
	%	%	%	%	%
1	61,8	52,0	67,8	68,2	56,2
2	69,5	47,2	68,0	77,4	68,9

In 100 kg der Originalsubstanz der Probe 1 waren enthalten 3,9 kg verdauliches Eiweiß und 30,7 kg Stärkewerte; die Probe 2 enthielt 2,8 kg Eiweiß und 27,6 kg Stärkewerte. Letztere Probe enthielt über 30% Sand. Diese Unterss. bestätigen das Ergebnis der Unterss. von VÖLTZ (vgl. VÖLTZ, BAUDREXEL und DEUTSCHLAND, Landw. Jahrb. 46. 105; C. 1914. II. 505), daß das getrocknete Kartoffelkraut bzgl. seines Futterwertes dem Wiesenheu gleichwertig ist. Wegen der techn. Schwierigkeiten jedoch, welche mit der Gewinnung des Kartoffelkrautes verbunden sind, scheint nach den Darlegungen des Vfs. eine ausgedehntere Verwendung des Kartoffelkrautes für Fütterungszwecke ausgeschlossen zu sein. (Landw. Vers.-Stat. 100. 89—102. Nov. 1922. Rostock, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

A. Morgen, C. Windheuser, G. Schöler und Elsa Ohlmer, *Über die Verdaulichkeit verschiedener Fabrikate entbitterter Lupinen und über die Verwertung derselben bei der Milchproduktion*. Verwendet wurden grobes Lupinenschrot, feines Lupinenschrot u. Lupinenmehl, welche nach dem Verf. von BERGELL (vgl. BRAHM, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 45; C. 1922. II. 586) entbittert worden waren. Der Alkaloidgehalt dieser Proben lag zwischen 0 und 0,05%. Zum Vergleich wurden auch Fütterungsverss. mit Sojakuchenschrot ausgeführt. Als Versuchstiere dienten für die Ausnutzungsverss. Haamel, Schweine u. Kaninchen und für die Milchverss. Ziegen und Schafe. Die Ergebnisse dieser Unterss. zeigen, daß gut entbitterte Lupinen ein hochwertiges Futtermittel darstellen, welches von den Tieren begierig aufgenommen und gut vertragen wird. Das Lupinenfutter muß zu den bestverdaulichen gerechnet werden und wird von Wiederkäuern und Schweinen sehr hoch ausgenutzt. Im Mittel aller Verss. kommen die Lupinenfutter in ihrer Wkg. auf die Milchproduktion dem Sojakuchenschrot sehr nahe. Ob sie eine spezif. Wrkg. auf die Fettproduktion haben, muß bei den widersprechenden Resultaten noch dahingestellt bleiben. Jedenfalls kann man die entbitterten Lupinen, wie sie zu den Verss. geliefert wurden, als ein für alle Zwecke und Tiere brauchbares, gut bekömmliches Futtermittel empfehlen. (Landw. Vers.-Anst. 99. 295—358. Juli 1922. Hohenheim, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.