

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 9.
(Wiss. Teil.)

28. Februar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Georg Lockemann, *Ein Urteil über Berzelius und das wissenschaftliche Leben in Stockholm aus dem Jahre 1844*. Mitteilung eines Briefes des Mineralogen GUSTAV SCHUELER aus dem Jahre 1844, worin der Gelehrte seine Eindrücke vom wissenschaftlichen Leben in Stockholm schildert. (Chem.-Ztg. 46. 837. 19/9. 1922.) PFL.

J. J. van Laar, *Das naturwissenschaftliche Laboratorium der Reichs-Universität zu Leiden in den Jahren 1904–1922*. Beschreibung des Inhaltes des H. KAMERLING ONNES zum 40-jähr. Professorat am 11. Nov. 1922 gewidmeten Gedenkbuches. (Chem. Weekblad 19. 579–83. 23/12. [Nov.] 1922. Tavel sur Clarens.) GROSZFELD.

Franz Zaribnicky, *Hofrat Professor Dr. Theodor Panzer †*. Nachruf auf den am 3. Nov. 1872 geborenen u. 4. Juli 1922 verstorbenen Vorstand der Lehrkanzel der medizinische Chemie, sowie eine kurze Würdigung seiner wissenschaftlichen Arbeiten. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 118–19. 1/9. 1922. Wien.) PFLÜCKE.

Niels Bohr, *Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente*. Diese umfangreiche Arbeit stellt eine Weiterentwicklung der Betrachtung über *Atomstruktur* (Nature 107. 104; C. 1922. I. 78) dar. Der Ausgangspunkt für alle weiteren Gedankengänge ist das vom Vf. 1917 aufgestellte Korrespondenzprinzip. Der erste Abschnitt der Arbeit behandelt histor. die bisherigen Resultate der Theorie über den Atombau und formuliert die Problemstellung: Wie kann ein Atom gebildet werden durch sukzessive Einsaugung und Bindung der einzelnen Elektronen in dem den Kern umgebenden Kraftfeld? Im zweiten Abschnitt werden die theoret. Gesichtspunkte entwickelt. Die sich unter Zuhilfenahme des Korrespondenzprinzips aus den Linienspektren für derartige Einsaugungs- und Bindungsvorgänge ergeben. Der dritte Abschnitt zeigt, daß die abgeleiteten Gesichtspunkte zu Vorstellungen über den Atombau führen, welche über die spektralen und chem. Eigenschaften eines Elements, die im period. System zum Ausdruck kommen, Rechenschaft geben können. Im vierten Abschnitt werden die Röntgenspektren behandelt. Da sich die Einzelheiten aller dieser Gedankengänge nicht kurz wiedergeben lassen, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Ztschr. f. Physik 9. 1–67. 3/1. [15/3.] 1922. Kopenhagen.) BECKER.

Wilson Taylor, *Kohäsion und Adhäsion*. Diese sind Oberflächenkräfte, welche bei allen freien Massen auftreten, die von molekularer Dimension oder größer sein können. Sie verursachen das Aneinanderhaften an der Peripherie der Berührungsfläche durch eine einzige Oberflächenkraft. Verss. mit Hg-Tropfchen an W. und Glas zeigten ein Wachsen der Oberflächenwrkg. bis zum 13-fachen Betrage des Eigengewichtes für kleine Kugeln von 0,002 mm. (Physical Review [2] 19. 413–14. 1922; Physikal. Ber. 3. 1032. Ref. H. R. SCHULZ.) PFLÜCKE.

H. Alterthum, *Zur Theorie der Rekrystallisation*. (Ztschr. f. Metallkunde 14. 417–24. November 1922. — C. 1922. III. 951.) WILKE.

M. Volmer, *Über gerichtetes Kristallwachstum*. (Vgl. VOLMER u. ESTERMANN, Ztschr. f. physik. Ch. 99. 383. 102. 267; C. 1922. III. 325. 1923. I. 184. Ztschr. f. Physik 7. 13; C. 1922. I. 911). Experimentelle Verss. an Hg-Krystallen hatten ergeben, daß das Wachstum beim Auftreffen neuer Moleküle aus der Dampfphase nicht nach der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung vor sich geht, sondern daß es nach 2 Rich-

tungen 1000mal schneller vor sich geht, als zu erwarten ist, und daß es in der dritten Richtung hinter dem theoret. Wert beträchtlich zurückbleibt. Von den beiden möglichen Erklärungen, 1. die Moleküle dringen in die Fläche ein und treiben sie auseinander, 2. die Moleküle werden an der Oberfläche absorbiert und wandern seitlich ab, wird die erste aus folgenden Gründen verworfen. Die Tatsache des einseitig verlaufenden Abbaus der Krystalle, das Auftreten von Ätzgrübchen bei der Verdampfung im Vakuum macht die Annahme einer dauernden Umorientierung unwahrscheinlich. Bei direkter Verschieblichkeit der Krystallatome müßte bei der großen Oberflächenenergie schnelle Gestaltsänderung möglich sein. Der experimentelle Befund müßte zu der Annahme zwingen, daß die auftreffenden Atome am leichtesten in die dichtest belegten Netzebenen eindringen. Die zweite Erklärung jedoch ist als Ergebnis einer Keimauswahl, welche im Gebiet kleinerer Dimensionen erfolgt und der Oberflächenspannung zuzuschreiben ist, auch experimentell zu deuten. Fällt ein Molekülstrahl auf eine Fläche auf, so wachsen jene Keime weiter, welche dem Molekülstrahl Flächen mit kleinster Wachstumsgeschwindigkeit zukehren. Für sehr kleine Aggregate ist dann eine Umorientierung in die bevorzugte Richtung möglich, ohne eine leichte Verschieblichkeit innerhalb von jenen Netzebenen annehmen zu müssen. (Ztschr. f. Physik 9. 193—96. 2.2. [31/3.] 1922. Hamburg, Univ., Phys.-chem. Labor.)

BECKER.

Robert Wright, *Selective Lösungswirkung durch die Bestandteile von wässrigem Alkohol*. Es wird die Frage zu entscheiden versucht, ob die Löslichkeit eines Stoffes (der entweder in reinem A. oder in reinem W. unl. ist) in wss. A. nur durch Wrkg. des einen Lösungsm. zustande kommt, in dem der betreffende Stoff an sich l. ist, oder ob eine wahre Lsg. in beiden Lösungsm. vorliegt. Diese Frage soll durch Unters. des Einflusses solcher Stoffe auf den Partialdruck eines A.-W.-Gemisches beantwortet werden. Hierzu dienen: *Rohrzucker* (l. in W., unl. in A.), *Benzylalkohol* (unl. in W., l. in A.) und *Glycerin* (l. in beiden Lösungsm.). Zur Ermittlung der Dampfdrucke werden zwei verschiedene Verf. angewandt: 1. Die Best. der Entflammungspunkte (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2247; C. 1923. II. 290) und 2. die Analyse des Dampfes im Gleichgewicht mit dem Lösungsm. bei konstanter Temp. Die Ausführung der Analyse und die Ableitung der Partialdrucke des A. und des W. läßt sich kurz nicht wiedergeben. Die nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse stimmen ziemlich gut überein, ein allgemeines Resultat läßt sich aber nicht ableiten. Rohrzucker erniedrigt den Dampfdruck des W. und erhöht den des A. Diese Erhöhung führt Vf. auf eine Hydratation zurück, wodurch die Lsg. sich an A. anreichert. *Benzylalkohol* erniedrigt die Dampfdrucke beider Bestandteile, obwohl er in reinem W. unl. ist, Glycerin, l. in beiden, verhält sich ebenfalls abnorm, indem es den Dampfdruck des W. zwar erniedrigt, aber den des A. erhöht. Auch hier wird eine Hydratation angenommen. Man kann nur die Folgerung ableiten, daß jeder gel. Stoff den Dampfdruck des Bestandteiles des Lösungsm. erniedrigt, in dem er in ungemischtem Zustande l. ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2251—56. Okt. [11/7.] 1922. Glasgow, Univ.)

MEYER.

Edgar C. Bain, *Die Beschaffenheit von festen Lösungen*. Vf. stellt alle Ergebnisse über Unters. fester Lsgg. mittels X-Strahlen zusammen. An Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Mn, Ag-Cd, Ag-Zn, Fe-Cr, W-Fe, Mo-Fe, Fe-Mn-Lsgg. wird gezeigt, daß die festen Lsgg. gewöhnlich die Raumgitter ihres Hauptbestandteiles aufweisen, allerdings gering verändert. Nur bei einigen Systemen gibt es die Übergangsform von zwei nebeneinander bestehenden Raumgittern, wo die Atome jedes Bestandteiles die des andern in seinem eigenen Raumgitter ersetzen. (Chem. Metallurg. Engineering 28. 21—24. 3/1. Cleveland, General Electric Co.)

WILKE.

Arne Westgren und Joseph Reitstötter, *Über die Koagulation von Kolloiden*.

Übersicht über die Theorie von M. v. SMOLUCHOWSKI, die in ihren Hauptzügen durch die Verss. der Vff., durch ZSIGMONDY, FREUNDLICH u. a. bestätigt ist. (Journ. Physical Chem. 26. 537—48. Juni 1922.) LIESEGANG.

A. Günther-Schulze, *Die elektrolytische Ventilwirkung*. III. *Der Zusammenhang zwischen Maximalspannung und Ionenkonzentration des Elektrolyten bei Aluminium*. (II. vgl. Ztschr. f. Physik 6. 237; C. 1922. I. 605.) Messungen mit Al als Ventilmaterial bei verschiedenen Spannungen und Mischungen von Borax und Borsäure als Elektrolyt mit verschiedener Ionenkonz. ergaben als Funktion zwischen Maximalspannung und Ionenkonz. die für geringe Konz. geltende Beziehung $V = 514,5 \log v - 330$ Volt. ($V =$ Maximalspannung, $v =$ Ionenkonz. in Liter/Äquiv.) Die höchste Maximalspannung wurde bei $V = 1890$, $v = 9250$ Liter/Äquivalent gemessen. (Ztschr. f. Physik 9. 197—200. 3/2. [31/3.] 1922. Charlottenburg.) BECKER.

F. Bourion, *Die normalen Säuren von Berthelot und die Theorie der Ionen*. Als starke oder „normale“ Säuren betrachtete BERTHELOT die Säuren, von denen 1 Äquivalent in 2 l beim Vermischen mit 1 Äquivalent Base in 2 l 12—16 Cal. entwickelt; die Alkalisalze gehorchen dem Gesetz von ANDREWS und dem Gesetz der Thermoneutralität. Bei Zusatz von weniger als 1 Äquivalent Base ist die entwickelte Wärmemenge proportional der 1 Äquivalent entsprechenden Menge. Vf. berechnet nun die aus der Dissoziationstheorie sich ergebenden Abweichungen von der Proportionalität. Sie sind für HF und die erste Stufe von H_3PO_4 so klein, daß sie sich der Beobachtung im BERTHELOTSchen Calorimeter entziehen müssen. Bei Borsäure, wo die Hydrolyse des Na-Salzes zu berücksichtigen ist, erreicht die Differenz bei successivem Zusatz von $\frac{2}{3}$ Äquivalent Base 1 Cal. erst für $V = 100$ Um Abweichungen zwischen den gefundenen und den nach der Proportionalitätsregel berechneten Werten nach der gewöhnlichen Technik beobachten zu können, darf man im allgemeinen nur Säuren mit Affinitätskonstanten $< 10^{-10}$ berücksichtigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 95—98. 8/1.*) RICHTER.

Fabian M. Kannenstine, *Dynamische Charakteristika des Heliumbogens*. Der Bogen wurde in einem mit He gefüllten Entladungsrohr aus Pyrexglas gebildet zwischen einer Glühkathode in einer Ni-Platte. (Wechselstrom von 60 Perioden.) Die Kurven zeigten die bekannten Schleifen, wobei der abnehmende Kurvenast oberhalb des anwachsenden lag, außerdem brannte der Bogen bis nahezu zur Nullspannung herunter, während er sonst bei 21 Volt abriß. Dementsprechend hat der abnehmende Kurvenast zwei Knicke: 1. nahe der Nullstelle, 2. höher, jedoch unterhalb 21 Volt, was auf die B. von Elementen zurückgeführt wird, die ein sehr niedriges Ionisierungspotential und eine kurze, aber meßbare Lebensdauer haben. (Physical Review [2] 19. 540. 1922; Physikal. Ber. 3. 942. Ref. H. KOST.) PFL.

Héctor Isnardi, *Die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Temperaturabhängigkeit*. Mit Hilfe zweier abgestimmter Kreise mit Kurzschlußdynamometer nach MANDELSTAM-PAPALEXI (Ann. der Physik [4] 33. 490 [1910]) wurde zur Prüfung der von DEBYE erweiterten CLAUSIUS-MOSSOTTischen Theorie die Temperaturabhängigkeit der DE. DE. von \dot{A} , $Chlf$, $Toluol$, CCl_4 , Bzl , $Metaxylyl$ und CS_2 bestimmt. CCl_4 , C_6H_6 , m-Xylol, CS_2 , welche keine permanenten Momente besitzen, gehorchen der Beziehung $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{D} = \text{Konst.}$ Dagegen muß für \dot{A} . und $CHCl_3$, dessen Moleküle permanente Momente haben, die von GANS erweiterte DEBYEsche Theorie zu Hilfe genommen werden. Aus dieser Theorie ergeben sich folgende Werte für $(\epsilon - 1) \cdot 10^9$ der Gase in Dampfform (zuerst die beobachteten, dann in Klammern die berechneten Werte): \dot{A} . 5,16 (5,46); $CHCl_3$ 4,20 (4,26); C_7H_8 (4,55); CCl_4 3,04 (2,88); C_6H_6 2,92 (2,61); m- C_6H_{10} (5,29); CS_2 2,90 (2,92). (Ztschr. f. Physik 9. 153—79. 26/1. [31/3.] 1922. La Plata, Inst. de Fisica.) BECKER.

T. van Lohuizen, *Der anomale Zeeman-Effekt*. Zusammenfassende Darst. der neueren Beobachtungen. (Physica 1. 288—302. 1921; ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 3. 955. Ref. OLDENBERG.) PFLÜCKE.

A. G. Rabinovich, *Über die Leitfähigkeit des latenten Bildes*. In der Hoffnung, Aufschlüsse über die Natur des latenten Bildes in der AgBr-Gelatine zu erhalten, wurde untersucht, ob dieselbe im trockenen oder gel. Zustand ihre Leitfähigkeit bei der Belichtung aus photochem. Gründen ändere. Innerhalb der Versuchsfehler war dies nicht der Fall. Zwar stieg die Leitfähigkeit bei der Belichtung etwas. Aber dies war auch dann der Fall, wenn BaSO₄ statt des AgBr in der Gelatine suspendiert war. Es handelte sich deshalb um eine bolometr. Wrkg. Letztere hat auch die angeblich positiven Resultate veranlaßt, welche V. NOVÁK (Sitzungsber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1902. 41) beschrieb. (Journ. Physical Chem. 26. 577—90. Juni 1922. Odessa, Phys. Lab.) LIESEGANG.

Jay W. Woodrow, *Die Wirkung des Lichtes auf eine photographische Schicht*. Unter der Annahme, daß diese Wrkg. auf einen lichtelektr. Effekt zurückgeführt wird würde die Zahl der abgel. Elektronen von der Richtung der Schwingung des Lichtes in bezug auf die Oberfläche des bestrahlten Körpers abhängen, so daß eine schmale Linie durch ein NICOLSches Prisma photographiert schärfer erscheinen müßte, wenn die Richtung der elektr. Schwingung parallel zu der Linie, als wenn sie zu ihr n. steht. Die Unters. zeigte, daß, je nachdem die Richtung der elektr. Schwingung horizontal oder vertikal war, die horizontalen oder vertikalen Linien schärfer erschienen. (Physical Review [2] 19. 259—60. 1922; Physikal. Ber. 3. 956. Ref. v. HALBAN.) PFLÜCKE.

Adolf Smekal, *Über Rutherford's X₃ und die Abweichungen vom Coulombschen Gesetze in großer Nähe der elementaren elektrischen Ladungen*. (Vgl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 129. 455; C. 1922. I. 310.) Vf. prüft und vervollständigt seine früheren Ergebnisse an den Trägern der von RUTHERFORD untersuchten Sekundärstrahlungen von RaC- α -Strahlen in Stickstoff und Sauerstoff mit der Reichweite 9,0 cm. Da diese neuen Ergebnisse experimentell noch nicht ganz scharf zugunsten des von RUTHERFORD vermuteten Heliumisotops X₃ entscheiden, sondern auch die Möglichkeit eines Wasserstoffisotops H⁽⁹⁾ gegeben erscheinen lassen, kann eine Entscheidung zwischen diesen beiden Fällen auf Grund der Abweichungen vom COULOMBSchen Gesetze, zu denen sie führen, gesucht werden. Vf. zeigt, daß auf Grund der seinerzeit abgeleiteten oberen Grenze für das At.-Gew. des H⁽⁹⁾ ein teilweiser Aufbau des C-, N- und O-Kernes aus H⁽⁹⁾-Partikeln ausgeschlossen ist. Mit Hilfe der am X₃ erhaltenen Ergebnisse läßt sich die obere Grenze für das H⁽⁹⁾-At.-Gew. gegenüber dem früheren Werte wesentlich verschärfen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 130. 149—57. 24/2.* 1921.) WOLF.

Mathilde Artner, *Untersuchung des Spannungsgefälles im Plattenkondensator bei Ionisation durch α -Strahlen*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 130. 253—64. [7/7.* 1921]. — C. 1922. I. 392.) PFLÜCKE.

K. Weissenberg, *Statistische Anisotropie in kristallinen Medien und ihre röntgenographische Bestimmung*. Vf. versucht, die röntgenograph. nachgewiesene Anisotropie in natürlichen Fasern u. bearbeiteten Metallen als einen statist. Effekt zu deuten, der dadurch entsteht, daß die Krystallachsen eine oder mehrere bevorzugte Richtungen in ihrer Lage aufweisen. Für alle diese Möglichkeiten wird ein Schema aufgestellt, welches gestattet, bei vorliegender Anisotropie die mit den bevorzugten Richtungen zusammenfallenden Symmetrieelemente festzustellen. Wegen des umfangreichen Formelmaterials muß auf das Original verwiesen werden. Die Anwendung dieser Überlegungen bei der Best. der Krystallitanordnung in gewalzten Cu-Folien zeigt, daß 1. parallel zur Walzrichtung eine (112) Richtung liegt, senkrecht dazu eine (112) Ebene. 2. parallel zur Walzebenennormale zwei Flächen-

diagonale liegen, senkrecht dazu zwei (110) Ebenen; 3. parallel zur Querrichtung eine Raumdiagonale liegt, senkrecht dazu eine (111) Ebene. Je nach dem Walzprozeß kann die Krystallitanordnung eine verschiedene sein. Die Eigensymmetrie des Gitters spielt bei anisotropen Krystallitanordnungen keine Rolle. Es stellen sich wahrscheinlich die dichtest belegten Netz- oder Gleitebenen parallel oder senkrecht zu der Spannungsrichtung. (Ann. der Physik [4] 69. 409–35. 4/7. [19/12.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) BECKER.

Walter Gerlach, *Die Gitterstruktur der Erdalkalioxyde.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 114; C. 1922. I. 1090.) Es wird die Gitterstruktur der Erdalkalioxyde nach dem DEBYE-SCHERRERSchen Verf. untersucht und die anzubringende Korrektur bei dem Ausmessen der Filme bestimmt. Sie ist durch das nicht parallele Strahlenbündel und durch die Stäbchenbreite bedingt. Eine empir. Ermittlung dieser Korrektionsgröße an einem 2 mm dicken Ag-Stäbchen ergab zugleich die Gitterstruktur des Ag. (Flächenzentriert, $a = 4,076 \cdot 10^{-8}$ cm für $M = 107,93$, D. 10,5.) Die Erdalkalioxyde besitzen sämtlich flächenzentrierte Gitter von NaCl-Typus. Für BeO ist auch das ZnS-Gitter möglich, doch konnte eine Entscheidung nicht darüber getroffen werden. Die Gitterkonstanten und die daraus berechneten DD. sind: BeO, $a = 3,796 \pm 0,00$, D. 3,029; MgO, $a = 4,220 \pm 0,02$, D. 3,545; CaO, $a = 4,768 \pm 0,05$, D. 3,416; SrO, $a = 5,104 \pm 0,01$, D. 5,143; BaO, $a = 5,496 \pm 0,02$, D. 6,099. Zugrunde gelegt wurde bei den Berechnungen die AVOGADROSche Zahl $60,6 \times 10^{23}$. (Ztschr. f. Physik 9. 184–92. 31/1. [31/3.] 1922. Frankfurt a. M., Phys. Inst.) BECKER.

Lise Meitner, *Über die Entstehung der β -Strahlenspektren radioaktiver Substanzen.* (Vgl. Naturwissenschaften 10. 884; C. 1922. I. 1353.) Da die β -Strahlenspektren radioaktiver Substanzen sich aus β -Strahlen verschiedener Geschwindigkeit zusammensetzen, wurde die Annahme gemacht, daß ein Teil der β -Strahlengruppen sekundär durch die γ -Strahlen entsteht und nur ein kleiner Teil der β -Strahlen, meistens nur eine einzige Gruppe, aus dem Kern stammt. Dies wurde experimentell geprüft, indem durch die γ -Strahlung des ThB in Pb β -Strahlung ausgelöst wurde. ThB ist ein Bleisotop und sendet selbst 2 β Strahlengruppen von 63 und 72% Lichtgeschwindigkeit aus. Die Best. geschah durch Messung der Ablenkung im Magnetfeld. Es zeigte sich dabei (bis auf 1–2% Meßgenauigkeit) vollkommene Übereinstimmung der an Pb erregten sekundären β -Strahlung mit der des ThB. Die Energie des auslösenden γ -Strahles ergab sich zu $3,7674 \cdot 10^{-7}$ Erg ($E_{\beta_1} + E_{L_1}$) u. $3,739 \cdot 10^{-7}$ Erg ($E_{\beta_2} + E_{K_1}$). Die Wellenlänge des γ -Strahles ergibt sich daraus zu $\lambda_\gamma = 5,2 \cdot 10^{-10}$ cm. Da ThB ein typ. β -Strahler ist, muß die Energie des primären β -Strahles mit der Energie des γ -Strahles identisch sein. Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit dieser Kernstrahlung zu 73,9% der Lichtgeschwindigkeit. Experimentell wurde diese Strahlung mit 74% neben 3 sekundären β -Strahlengruppen aus der Elektronenenergie mit 72,3, 71,4 und 63% C ermittelt, welche aus dem L_1 -, L_2 - u. K-Niveau stammen. Für RaD ergibt sich eine primäre β Strahlung mit 40,1% C u. daraus $\lambda_\gamma = 2,68 \cdot 10^{-9}$ cm. Ferner treten hier noch 2 sekundäre Gruppen mit 39,0% C aus dem M-Niveau und 34,2% C aus dem L-Niveau auf. — Radiothor und Radium zeigen entsprechend ihrer fehlenden β -Strahlenumwandlung nur sekundäre β -Strahlengruppen. Radiothor mit $\beta_1 = 51\%$ C und $\beta_2 = 87\%$ C aus dem M- u. L-Niveau. $\lambda_\gamma = 1,46 \cdot 10^{-9}$. Für Ra sind ebenfalls 2 sekundäre Gruppen mit 65 und 52% C gemessen. Die Elektronen sind aus dem K- und L-Niveau. $\lambda_\gamma = 0,802 \cdot 10^{-8}$ cm. (Ztschr. f. Physik 9. 131–44. 8/2. [31/3.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BECKER.

Lise Meitner, *Über den Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlung wird wie folgt dargestellt. Ein primärer (Kern) β -Strahl verwandelt sich im Kern in einen γ -Strahl. Der γ -Strahl geht entweder unverändert als γ -Strahl durch oder wirft aus den

Elektronenringen sekundäre β -Strahlen heraus. Dadurch wird aber die charakterist. Röntgenstrahlung des Atoms angeregt, die natürlich auch ihrerseits wieder Elektronen aus niederen Energieniveaus herauswerfen kann. (Ztschr. f. Physik 9. 145 bis 152. 8/2. [31/3.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) BE.

Hans Kuppenheim, *Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren*. I. Der Abklingungsverlauf eines Phosphors läßt sich unter Zugrundelegung des exponentiellen

Abklingens jeder einzelnen Zentrumsorte durch die Gleichung:
$$L = \iota \int_0^t z(\delta) e^{-\frac{t}{\delta}} d\delta$$

wiedergegeben, wo L die Lichtsumme zur Zeit t , $z(\delta) d\delta$ die Zahl der zur Zeit $t = 0$ erregten Zentren von Dauern zwischen δ und $\delta + d\delta$, ι eine Konstante bedeutet; hieraus läßt sich die Zentrenverteilung, d. h. die Verteilung der Zentren auf die verschiedenen Dauern, berechnen. Es wurde nun die Abklingung von 1-n., 0,1-n. und 0,01-n. Ca-Bi- α -Phosphoren nach der Methode der lichtelektr. Lichtsummenmessung bei verschiedenen Temp. bis zu kürzesten Zeiten verfolgt, wobei die Messungen derart aufeinander bezogen wurden, daß die Lichtsumme des 1-n. Phosphors 1 Min. nach der Erregung bei Zimmertemp. gleich 100 gesetzt wurde. Hierbei wurden unveröffentlichte Messungen von C. A. Hoffmann mitbenutzt. Man erhält so ein genaues Bild der qualitativ schon bekannten Verhältnisse. Bei der Bereitung des 1-n. Phosphors entstehen große Zentren von langer Dauer und hoher Energieisolation; ferner finden sich alle Übergänge zu kleinen Zentren von kurzer Dauer und geringer Energieisolation, die letzteren in großer Überzahl. Temp.-Steigerung bewirkt bei allen Zentren Abnahme der Energieisolation; Zentren langer Dauer verwandeln sich in Zentren kürzerer Dauer: bei einem Anstieg der Temp. von -55° über $+20^\circ$ zu 50° verkürzten sich beim 1-n. Phosphor die Dauern im Verhältnis 40:1:0,05. Bei weiterer Steigerung der Temp. zerfallen zunächst die kleinen, dann die größeren Zentren: die obere Grenztemp. der betreffenden Bande ist erreicht. Alle diese Veränderungen werden bei abnehmender Temp. wieder vollkommen rückgängig gemacht, falls die obere Grenztemp. nicht überschritten worden ist. Der Zerfall der Zentren geht demnach offenbar so vor sich, daß der Zusammenhalt des ganzen Zentrums verloren geht, ohne daß die Bestandteile der Zentren weit voneinander getrennt werden. Unterss. an einem 5-n. Ca-Bi- α -Phosphor ergaben ferner, daß das m-Leuchten zwischen 100 und 530° vollständig konstant bleibt; die m-Zentren sind also völlig verschieden von den d-Zentren. Das Leuchten der m-Zentren hat mit dem im oberen Momentanzustand momentan scheinenden, weil sehr kurz dauernd und schwach gewordenen Leuchten der d-Zentren nichts zu tun. Der obere Momentanzustand der größten Zentren der α -d-Bande beginnt etwas unterhalb 400° , der der kleinsten d-Zentren schon unter 100° , während die obere Grenztemp. der α -m-Zentren gegen 600° liegen muß. (Ann. der Physik [4] 70. 81—112. 31/1. 1923. [20/8. 1922].)

RICHTER.

Hans Kuppenheim, *Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfluß der Druckzerstörung auf die Zentrenverteilung untersucht. Die Zerstörung erfolgte durch Zerdrücken in der Reibschale, auf der Feile oder unter der hydraul. Presse. Schließlich wurden auch Suspensionen in Öl allseitigem Druck unter der hydraul. Presse ausgesetzt. Im letzten Fall trat selbst bei 7500 Atmosphären keine Verminderung der Lichtsumme ein. Dadurch wird die Vermutung von PAULI (Ann. der Physik [4] 40. 698; C. 1913. I. 1856), die Druckzerstörung bewirke eine Annäherung der Atome in den Zentren, hinfällig. Von der Zerstörung nach den anderen Verff. werden die d-Zentren verschiedener Größe und die m-Zentren in völlig gleichartiger Weise betroffen; alle Zentren werden im gleichen zahlenmäßigen Verhältnis zerstört. (Ann. der Physik [4] 70. 113—20. 31/1. 1923. [20/8. 1922].)

RICHTER.

Karl Przibram, *Über Phosphorescenz durch Becquerelstrahlen verfarbter Mineralien.* (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 130. 265—70. [7/7.* 1921]. — C. 1922. I. 394.) PFLÜCKE.

K. v. Auwers, *Über den „aromatischen“ Kohlenstoff.* Die Hypothese von v. STEIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1968; C. 1922. III. 1321) von der Wesensverschiedenheit des aliph. und aromat. C ist abzulehnen. Daß gleichen Unterschieden in der Zus. aromat. KW-stoffe gleiche Unterschiede in den Verbrennungswärmen entsprechen (vgl. v. STEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 666; C. 1920. I. 856), ist ebenso gut mit der Annahme 4-wertigen als 3-wertigen C zu vereinigen (vgl. WIBAUT, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 41. 96; C. 1922. III. 1320). Die Annahme energet. Gleichwertigkeit der (C—C)- und (C—H)-Bindungen je unter sich bei aromat. KW-stoffen widerspricht dem chem. Verh. derselben. Durch das „Verteilungsprinzip der Bildungsenergien“ (vgl. v. STEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1766; C. 1920. III. 811) wird der Widerspruch kaum beseitigt. Fest steht nur, daß die mittlere Bildungsenergie der einzelnen Bindungsarten in aromat. KW-stoffen für rechner. Zwecke als gleich angenommen werden kann, was über die Natur des C nichts aussagt — Die tatsächlichen Mol.-Refrr. des *Phenanthrens* (M_D 62,66) und *Anthracens* (M_D 65,4), die nach der Summationsmethode v. STEIGERS beide 61,26 betragen sollten, weichen also um ca. 3 Einheiten (die spezif. Exaltationen um 1,5 Einheiten) voneinander und außerdem beträchtlich vom berechneten Wert ab, wenn der von KROLLPFEIFFER (nachst. Ref.) neu ermittelte Wert für Anthracen zugrunde gelegt wird. Von der spektrochem. Gleichwertigkeit aller (C—C)- und (C—H)-Bindungen in aromat. KW-stoffen sowie von einer Überlegenheit der v. STEIGERSchen Summationsmethode kann daher keine Rede sein, obwohl die nach ihr berechneten Werte den gefundenen etwas näher kommen als die BRÜHLschen und den additiven Charakter der spektrochem. Daten scheinbar besser zum Ausdruck bringen. Vf. sieht aber gerade in diesen auf konstitutionellen Einflüssen beruhenden Abweichungen den Hauptwert der Spektrochemie für die Konstitutionsermittlung, während v. STEIGERS Hypothese, sie seien der Ungleichheit der Refraktionswerte der „vierten lockeren Valenzelektronen“ zuzuschreiben, ohne prakt. Wert sei. — Daß energet. und opt. Verh. nichts miteinander zu tun haben, zeigt wieder deutlich das Beispiel des Anthracens u. Phenanthrens, die bei gleicher Verbrennungswärme opt. verschieden sind. — Ein Grund zur Annahme „aromat.“ C liegt nicht vor. Die Dreiwertigkeit desselben ist nur eine scheinbare, die prakt. Valenzbetätigung eines Elementes hängt von seiner Stellung im Molekül und von den anderen Bestandteilen des Moleküls ab, wie das je nach den Substituenten verschiedene Gleichgewicht zwischen Hexaaryläthan und Triarylmethyl zeigt. In letzterem ist es übrigens gerade der aliph. C, der sich 3-wertig zu betätigen scheint. Ferner: bei mehrfach ungesätt. Verbb. ist die gegenseitige Lage der Doppelbindungen von Bedeutung. Ein aliph. Dien mit isolierten Doppelbindungen addiert leicht 4Br, mit konjugierten meist nur 2Br. Umgekehrt addiert sich H an konjugierte Doppelbindungen leichter als an isolierte. Die gegenseitige Beeinflussung der Doppelbindungen muß beim Bzl. noch deutlicher hervortreten wie bei offenen Ketten, was die besonderen Eigenschaften erklärt. — Eine scharfe Grenze zwischen aliph. u. aromat. Verbb. besteht nicht: manche aromat. KW-stoffe sind leichter hydrierbar als aliph. Diene; Phloroglucin kann aromat. und aliph. Deriv. bilden; Substitutionen, Verengerung oder Erweiterung des Ringsystems usw. wandeln „aromat.“ in „aliph.“ Verbb. um, wie letztere durch passend eingeschaltete Doppelbindungen aromat. Charakter annehmen. — Vf. tritt indessen den Ansichten von DEBYE und SCHERRER über die Struktur des Diamants und Graphits nicht entgegen, hier handele es sich um die verschiedene Form der Verkettung gleich-

artiger C-Atome, der Unterschied liegt nur im Molekül. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 69—76. 10/1. 1923. [9/11. 1922.] Marburg, Chem. Inst.) LINDENBAUM.

F. Krollpfeiffer, *Über die Molekularrefraktion des Anthracens*. Die Mol.-Refr. hochschm. Verbb. sind direkter Messung nicht zugänglich. Vf. fand im Chinolin ein geeignetes Lösungsm., die Berechnung erfolgt nach der Mischungsregel:

$$M \cdot R_z = M \left(R_L \frac{100}{p} - R_{Lm} \frac{100 - p}{p} \right)$$

(M = Mol.-Gew. der Verb., R_z = spezif. Refr. der Verb., R_L = spezif. Refr. der Lsg., R_{Lm} = spezif. Refr. des Lösungsm., p = % Gehalt der gel. Verb.). Bei Verbb. mit großen spezif. Exaltationen spielen die Versuchsfehler nur eine geringe Rolle. Vf. erhielt nun für Anthracen in Chinolin $M_D^{69,5} = 65,3$. Dieser Wert weicht von dem kürzlich von v. STEIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1973; C. 1922. III. 1321) sowie früher von CHILESOTTI (Gazz. chim. ital. 30. I. 149; C. 1900. I. 797) in Naphthalin übereinstimmend gefundenen Wert 59,7 stark ab. Chinolin als Lösungsm. ist einwandfrei, denn Alkylanthracene liefern darin die gleichen Werte wie im Schmelzfluß. Vf. fand aber auch in sorgfältig gereinigtem Naphthalin nicht nur für die Alkylanthracene, sondern auch für Anthracen selbst dieselben Werte wie in Chinolin (vgl. Tabelle). Wäre der von v. STEIGER-CHILE-

	Temp. °	M_D	$E \sum_D$	Beobachter
1-Methylantracen, geschm. . . .	99,4	69,35	+4,03	KROLLPFEIFFER
„ in Naphthalin	99,5	69,71	+4,20	„
9-Äthylantracen, geschm. . . .	99,2	74,47	+4,00	„
„ in Naphthalin	99,1	74,84	+4,18	„
Anthracen, in Chinolin	99,5	65,44	+4,75	„
„ „ Naphthalin	99,4	65,39	+4,72	„
„ „ „	90,35	59,65	+1,50	v. STEIGER
„ „ „	98,0	59,69	+1,52	CHILESOTTI

SOTTISCHE Anthracenwert richtig, so müßte die Einführung einer Alkylgruppe in das Anthracen die spezif. Exaltation um 2,5 Einheiten erhöhen, während die tatsächliche Wrkg. höchstens eine schwach deprimierende ist. Vf. zeigt durch Berechnung von D. und Brechungsindex des Anthracens für Na-Licht u. 99,4° nach der Mischungsregel, daß der Fehler bei CHILESOTTI in den DD., bei v. STEIGER in den Indices zu suchen ist. Die Übereinstimmung der von beiden Beobachtern gefundenen Werte ist ein merkwürdiger Zufall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 77—83. 10/1. 1923. [9/11. 1922.] Marburg, Chem. Inst.) LINDENBAUM.

R. Lucas, *Natürliches und magnetisches Drehungsvermögen*. Vf. sucht die Frage zu klären, ob bei dem komplexen Drehungsvermögen, das eine opt.-akt. Substanz unter dem Einfluß eines Magnetfeldes erhält, lediglich Additivität der Drehungsvermögen eintritt, oder ob die beiden Phänomene sich gegenseitig beeinflussen. Auf Grund mathemat. Ausführungen kommt er zum Schluß, daß mit der Formel $\alpha = z H \frac{e}{m} \frac{\lambda}{2v} \frac{dn}{d\lambda}$ für die magnet. Rotationen, die errechnet ist aus der Annahme, daß das Magnetfeld durch Orientierung der Moleküle — nicht durch intramolekulare Orientierung — beide Drehungsvermögen modifiziert, der Unterschied dem Kubus des Magnetfeldes direkt und daher der absol. Temp. indirekt proportional sein müßte. Dies könnte unter geeigneten Versuchsergebnissen experimentell festgestellt werden, welche Verss. sich Vf. vorbehält. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 81—84. 3/1. [8/1.*]) BEHRLE.

St. Procopiu, *Über einen elektro- und magneto-optischen Effekt von Flüssigkeiten, in denen Metallpulver suspendiert sind*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1172; C. 1922. I. 169.) Die Metalle Hg, Mg, Al, Sb, Cu, Zn, Fe, Ni, Cd, Bi

werden als feine Pulver in dem Dispersionsmittel (Bzl., Petroleum, Benzylalkohol usw.) suspendiert. Die Verss. zeigen, daß alle derartigen Suspensionen sowohl im elektr. wie im magnet. Felde eine negative Doppelbrechung besitzen. Die Doppelbrechung verschwindet für alle Metallsuspensionen (Hg ausgenommen) nicht gleichzeitig mit dem Felde, sondern erst 2—3 Minuten später. Bei der Hg-Suspension verschwindet sie fast augenblicklich. Alle untersuchten Metallsuspensionen zeigen außerhalb des elektr. oder magnet. Feldes eine positive Doppelbrechung, für die wahrscheinlich die Sedimentation der Teilchen verantwortlich zu machen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1170—72. 1/5.* 1922.) WOLF.

W. Herz, *Berechnungen der spezifischen Wärmen von Gasen*. II. (I. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 125; C. 1921. III. 204.) Folgende Gleichungen werden aufgestellt, aus denen die Differenz der spezif. Wärmen bei konstantem Druck und Vol. berechnet werden kann:

$$C_p - C_v = \frac{\gamma}{M^{1/2} d^{3/2} (T_k - T)} \text{ oder } \frac{0,75 ds}{d_k M} \text{ oder } \frac{c \cdot L}{M \cdot T_s^2} \text{ oder } \frac{1}{K_{20}} + \frac{293}{M T_k}$$

wobei M Molekelgewicht, d Dichte bei Temp. T , γ Oberflächenspannung, T_k krit. Temp., ds Dichte beim Siedepunkt, d_k krit. Dichte, c molekulare Siedepunkterhöhung, L Verdampfungswärme, T_s Siedtemp., K_{20} Ausdehnungskoeffizient bei 20° bedeuten. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 474—75. 1/10. [19/8.] 1921. Breslau, Univ.) PFLÜCKE.

Th. de Donder, *Die Affinität. Anwendungen auf ideale Gase*. (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1920. 315; C. 1922. III. 206.) Vf. definiert die Affinität mit Hilfe nichtkompensierter Wärme und berechnet sie an einem GIBBSschen System während einer irreversiblen Umwandlung. Die erhaltene Formel wird auf ein Gemisch idealer Gase während einer chem. irreversiblen Umwandlung angewandt. Vf. ersetzt den Grad des Fortschreitens der Rk. durch den Dissoziationsgrad und erhält dadurch einen Ausdruck für die Affinität, aus dem sich chem. Schlußfolgerungen ziehen lassen. Ist insbesondere das System im Gleichgewicht, so erhält man den Einfluß des Vol. auf die Massenverteilung, wie auch den Einfluß der Massenverteilung der anfangs nicht im Gleichgewicht befindlichen Massen auf die Massenverteilung im Gleichgewichtszustand. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 197—205. 10/7. 1922.) WOLF.

Th. de Donder, *Über das Nernstsche Wärmetheorem*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu anderen Autoren, die für den Beweis des NERNSTschen Wärmetheorems kondensierte Systeme und die freie Energie in Betracht ziehen, gibt Vf. eine Beweisführung auf Grund der spezif. Affinität und der Theorie gesätt. Dämpfe. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 205—10. 10/7. 1922.) WOLF.

W. Herz, *Dampfdruckregelmäßigkeiten*. IV. u. V. (III. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 25. 408; C. 1920. I. 278. VI. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 27. 216; C. 1921. III. 514.) In der VAN DER WAALSschen Gleichung wird die krit. Temp. durch den Ausdehnungskoeffizienten ersetzt. Bei nicht assoziierten organ. Fl. läßt sich der krit. Druck ebenfalls durch den Ausdehnungskoeffizienten darstellen, wenn noch die Zahl n der Wertigkeiten der die Verb. bildenden Atome bekannt ist. Die auf Grund der veränderten Gestalt der VAN DER WAALSschen Formel erhaltenen Werte a stimmen mit der nach der gewöhnlichen Formel berechneten überein. Die CEDERBERGSche (Thermodynam. Berechnung chem. Affinitäten S. 55, Upsala 1916) Dampfdruckformel liefert bei organ. Verbb. höhere Konstantwerte, die in homologen Reihen mit steigendem Molekelgewicht wachsen. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 125 bis 126. 1/3. 1921. [11/9. 1920.] Breslau, Univ.) PFLÜCKE.

J. F. Durand, *Katalysatoren und chemisches Gleichgewicht*. Vf. prüft die Ein-

wände von CLARENS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 299; C. 1922. III. 1153) gegen die allgemeine Auffassung, daß Katalysatoren keine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes bewirken. Das zu lösende Problem besteht darin, festzustellen, ob die Gleichgewichtskonstante k durch die Ggw. eines Katalysators — im Gegensatz zu den bisherigen theoret. Forderungen — geändert wird. Vf. schließt sich den Ergebnissen von CLARENS an und führt aus, daß in der Nähe des Gleichgewichtszustandes ein Katalysator hauptsächlich diejenige der beiden Rkk. beschleunigen wird, die zum Gleichgewichtszustand führt. Die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten streben um so mehr demselben Werte zu, je näher der Gleichgewichtszustand rückt, weil im Gleichgewichtszustand beide Geschwindigkeiten einander gleich sein müssen. Für zwei auf beiden Seiten entfernt vom Gleichgewichtszustande liegende Zustände sagt die Thermodynamik nichts über den Einfluß des Katalysators aus. (Bull. Soc. Chim. de France 31. 759—62. August. [9/6.] 1922.)

WOLF.

B. Anorganische Chemie.

Anton Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung*. 13. *Über die Bildungsgeschwindigkeit und das Gleichgewicht des Wasserstoffsperoxyds*. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 130. 317—28. [20/10.* 1921.] — C. 1923. I. 283.)

PFLÜCKE.

R. Becker, *Bemerkungen zum Abstoßungsgesetz und Durchmesser der Stickstoffmoleküle*. Unter der Annahme, daß die Moleküle nach einem Potenzgesetz

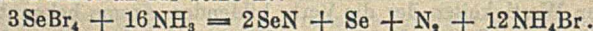
$\varphi(r) = \frac{b}{r^n}$ (r = Moleküldurchmesser) abstoßende Kräfte aufeinander ausüben, wird an einer früher abgeleiteten Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{K}{v} \cdot e^{\frac{K}{v}} \right) - \frac{q}{v^2} + \frac{\alpha}{v^{\beta+2}}$$

(Ztschr. f. Physik 4. 393; C. 1921. III. 767) ein numer. Zusammenhang der empir. Konstanten k , α und β festgestellt. Für $n = 18$ ergibt sich r zu $3,18 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Wert stimmt mit Berechnungen auf anderer Grundlage überein. (Ztschr. f. Physik 9. 118—22. 28/1. [15/3.] 1922. Berlin-Grunewald.)

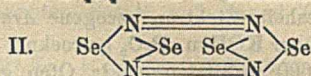
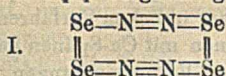
BECKER.

Wilhelm Strecker und Ludwig Claus, *Über Selenstickstoff*. Vf. untersuchten das Verhalten von Selenchlorür, -tetrachlorid- und -oxychlorid, sowie der entsprechenden Br-Verbb. gegen fl. NH_3 . Se_2Cl_4 für sich oder in Chlf. oder wasserfreiem Bzl. mit fl. NH_3 führte unter B. von Se zu Zers.; in Lsg. von Ä. entstand eine Verb. Se_2NCl . SeCl_4 und fl. NH_3 ohne Lösungsm. führt ebenfalls zu Zers. unter Abscheidung von Se; in CS_2 entsteht ein gelbweißes, amorphes Prod., das durch W. unter B. von Se und wenig Selenstickstoff zers. wird, das aber nicht rein dargestellt werden konnte. Se_2Br_4 reagiert wie Se_2Cl_4 unter B. von $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$. SeBr_4 verhält sich gegen fl. NH_3 wie SeCl_4 , dagegen in CS_2 oder Bzl. gel. und mit gasförmigem NH_3 behandelt entsteht in guter Ausbeute Selenstickstoff. Die Se-Tetraha'ogenide sind das beste Ausgangsmaterial für die Darst. von Selenstickstoff. Vf. geben folgende Formel an für seine B.:

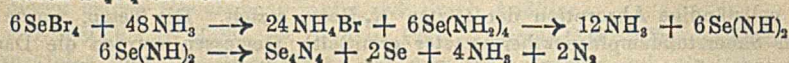


Selenstickstoff ist ein amorphes, orangegelbes Pulver, in trockenem Zustand sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag, die Explosionstemp. wurde zu 160° ermittelt, die Empfindlichkeit wird durch beigemengtes Se herabgesetzt; mit Cl u. Br reagiert er unter Explosion; bei Anwendung von Lösungsm. entstehen Halogenderivv. Ein Lösungsm. für Selenstickstoff wurde nicht gefunden, daher konnte eine Best. des Mol.-Gew. nicht ausgeführt werden. Die empir. Formel ist SeN ; die im Molekül herrschenden Spannungen jedoch, sowie seine explosive Natur lassen, analog N_4S_4 ,

auf eine höhere Molekularformel schließen. In Anlehnung an die von RUFF und GEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1593; 38. 2659; C. 1904. I. 1589; 1905. II. 1151) für N_4S_4 vorgeschlagenen Formeln könnte Se_4N_4 nach I. konstituiert sein.



Als Zwischenprodd. könnte man auch hier B. von Aminen und Iminen annehmen, aus denen Se_4N_4 entsteht:



Man könnte auch, analog der SCHENCKschen Formulierung für N_4S_4 (LIEBIGS Ann. 290. 177) Se_4N_4 nach II. formulieren. Farbe und sonstige Eigenschaften des Se_4N_4 lassen sich mit beiden Formeln vereinigen. Die Frage, ob Selenstickstoff vielleicht ein Deriv. der Stickstoffwasserstoffsäure sein könnte und sich durch Umsetzung von Selenhalogeniden mit Aziden darstellen ließe, ist auf Grund der angestellten Vers. zu verneinen.

Experimentelles. *Verb. Se_2NCl* entsteht neben Se, wenn zu einer mit \bar{A} - CO_2 gekühlten Lsg. von Se_2Cl_2 in absol. \bar{A} . unter Rühren fl. NH_3 im Überschuß zugeben wird, als gelbgefärbtes, leichtes Pulver, über 50° verpuffend, ebenso an einer Flamme unter Abscheidung von Se; riecht nach frisch gebranntem Kaffee. Zers. an der Luft unter Abscheidung von Se, in allen Lösungsm. unl., verpufft mit h. W. und beim Zusammenbringen mit Cl und Br. Zers. durch w. verd. HNO_3 , durch konz. HNO_3 Oxydation oft unter Feuererscheinung; mit w. NaOH Entw. von NH_3 . — Aus fl. NH_3 und SeOCl_2 entsteht analog *Verb. $SeOCl_2 + 4\text{NH}_3$* . Schließt man die Komponenten in ein Bombenrohr ein, läßt 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen und erwärmt dann 2 Stdn. auf 50° , so zeigt sich beim Öffnen Explosion durch *Selenstickstoff* und im Rückstand läßt sich NH_4Cl , freie *selenige Säure* und etwas *Ammoniumselenit* nachweisen. — *Verb. Se_2N_2Br* aus SeBr_2 und fl. NH_3 , hellbraun, verpufft an der Luft, Verhalten gegen Cl, Br, Säuren, h. W. und Alkalien wie das Chlorderiv. — *Selenstickstoff*. Man leitet in einen durch Eis-Kochsalz gekühlten ERLÉNMEYER-Kolben, enthaltend 500 ccm absolut trocknen $\text{CS}_2 + 5$ g SeBr_4 trocknes gasförm. NH_3 ; Nd. von Selenstickstoff, NH_4Cl und Se wird mit CS_2 und W. gewaschen. Als Lösungsm. für SeBr_4 kann auch Bzl. genommen werden. Die hellorange gefärbte Substanz hat die oben erwähnten Eigenschaften. Mehrtägige Einw. von Br auf eine Suspension von Selenstickstoff in CS_2 bei gewöhnlicher Temp. ergibt *Verb. SeN_2Br_4* , braungrünes Pulver, an der Luft zerfließend, Zers. durch W. unter Se-Abscheidung, l. in konz. HNO_3 unter Zers., mit k. NaOH B. von NH_3 und Se. — *Ammoniumselenhexabromid*, $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$, bildet sich, wenn man unter einer mit CO_2 gefüllten dünnen Glasglocke auf Selenstickstoff Br-Dämpfe langsam einwirken läßt, sowie durch Einw. von verd. Br-Dampf auf *Verb. Se_2N_2Br* , aus konz. HBr umkrystallisiert tiefrot gefärbtes Prod., l. in W. farblos unter anfänglicher Gelbfärbung. Wss. Lsg. gibt mit Bleiacetat Nd. von *Bleiselenit*; Substanz wird durch NaOH kanariengelb, l. unter Zers., stark nach NH_3 riechend. — *Verb. $SeNCl_3$* entsteht durch Einw. von Cl mit CO_2 stark verd. auf Selenstickstoff, hellrosabraun, an der Luft erst nach längerer Zeit Zers. Durch W. Zers. unter B. von Se, SeO_2 und HCl ; konz. H_2SO_4 zersetzt momentan unter B. von HCl , in w. konz. HNO_3 l. unter Zers. — Durch Einw. von mit CO_2 stark verd. Cl auf *Verb. Se_2NCl* entstand ein Prod., den Analysenzahlen nach *Verb. Se_2NCl_3* , wovon jedoch nicht festgestellt werden konnte, ob eine Verb. oder nur unreines SeCl_4 vorlag. — *Verb. $2\text{NaCl}, \text{SeO}_2, \text{H}_2\text{O}$* bildet sich aus Natriumazid in sd. Bzl. und SeOCl_2 , neben N und Se; farblos, hygroskop. Über die Apparat- und Methoden zur Best. von

N in den genannten Verbb. vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 362 bis 383. 10/1. 1923. [10/11. 1922.] Marburg, Chem. Inst.) HABERLAND.

Fritz Born, *Über Dampfdruckmessungen an reinem Argon*. Das als Rohgas von Griesheim-Elektron bezogene Argon wurde nach dem üblichen Verfahren durch Leiten über KOH u. P_2O_5 getrocknet u. dann durch einen mit Ca-Spänen gefüllten, auf ca. 600° erhitzten elektr. Ofen geführt. Die letzten Verunreinigungen wurden im Ca-Bogenlicht entfernt. Bei 12–13 mm Druck, 2,0 Ampère, 220 Volt und einer Elektrodendicke von 15 mm (Anode), bezw. 10 mm (Kathode) wurde nach 2–4 Stdn. eine vollständige Absorption der letzten N_2 -Reste erzielt. Die Temp. wurde mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer ermittelt. Gemessen wurden die Dampfdrucke des festen und fl. Argons. Gegenüber den CROMMELINSchen Werten (vgl. dazu NERNST, *Ztschr. f. Elektrochem.* 22. 185; C. 1916. II. 536) ergab die Dampfdruckkurve eine kleine systemat. Abweichung, die Vf. den verschiedenen Reinheitsgraden der verwendeten Gase zuschreibt. F. (gemessen) = 83,93° absol. Temp. mit einem Dampfdruck $p = 512,17$ mm. Berechnet wurde aus der Dampfdruckkurve Kp. 87,98° absol. Die Verdampfungswärme am Kp. $\lambda = 1549$ cal., die des festen A am F. $\lambda = 1830$ cal. Beide Werte stimmen mit EUCKEN u. CROMMELIN überein. Aus der NERNSTschen Näherungsformel ergibt sich die konventionelle chem. Konstante zu 1,0698. Die wahre chem. Konstante berechnet sich in guter Übereinstimmung mit der STERN-SACKURSchen Theorie zu $0,79 \pm 0,04$. Doch liegt auch hier an dem theoret. Wert noch eine kleine Abweichung in demselben Sinne, wie sie bei dem Hg von NERNST (l. c.) festgestellt wurde, vor. (Ann. der Physik [4] 69. 473–504. 29/7. [19/12.] 1922. Berlin, Univ., Phys. chem. Inst.) BECKER.

John H. van Vleck, *Das Dilemma des Heliumatoms*. Ausgehend von der Ansicht KEMBLEs (vgl. Philos. Magazine [6] 42. 123; C. 1921. III. 1344), daß die bisher vorgeschlagenen Modelle des He-Atoms nicht mit der gemessenen Ionisierungsspannung verträglich seien, diskutiert Vf. die Möglichkeiten, um ein mit der Erfahrung übereinstimmendes He-Modell zu erhalten. (Physical Review [2] 19. 419–20. 1922; Physikal. Ber. 3. 1039. Ref. FRANCK.) PFLÜCKE.

Richard Gans, *Zur Optik des Wasserstoffs nach dem Bohr-Debyeschen Modell*. Vf. versucht eine Berechnung der für H_2 charakterist. Konstanten unter Zugrundelegung des BOHR-DEBYESchen Modells. Die Winkelgeschwindigkeit der Elektronen ergibt sich zu $4,542 \cdot 10^{+16}$ aus der Quantentheorie (BOHR), $4,301 \cdot 10^{16}$ aus der Dispersion (KIRN, Ann. der Physik [4] 64. 566; C. 1921. III. 594), $4,501 \cdot 10^{16}$ aus der Refraktion (KIRN, l. c.), 4,420 aus der DE. (ROHMANN, Ann. der Physik [4] 34. 1001; C. 1911. II. 66) und zu 4,491 aus der DE. (TANGL, Ann. der Physik [4] 26. 59; C. 1908. II. 140). In Übereinstimmung mit den Messungen STRUTTS (Proc. Royal Soc. London Serie A 95. 155; C. 1919. I. 798) berechnet Vf. für eine Wellenlänge $\lambda = 410$ den TYNDAL-Effekt bei einem Depolarisationsgrad von $1,73 \cdot 10^{-2}$. Die Kerrkonstante der elektr. Doppelbrechung ergibt für 1 Atm. und 0° bei $\lambda = 485$ einen Vorzeichenwechsel, d. h. für diese Wellenlänge ist H_2 isotrop. Für $\lambda = 726$ ist sie $1,200 \cdot 10^{-16}$, für $\lambda = 156$ ist $Q = -281,3 \cdot 10^{-16}$. Experimentellen Messungen ist die Kerrkonstante daher nicht mehr zugänglich. (Ztschr. f. Physik 9. 81–91. 17/1. [15/3.] 1922. La Plata, Inst. de Fisica.) BECKER.

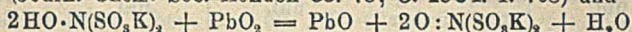
R. W. Wood, *Spontanes Glühen von Substanzen in atomförmigem Wasserstoffgas*. In der Mitte einer sehr langen Entladungsröhre mit H_2 von 0,5 mm Druck tritt nur das Balmerpektrum auf. Bringt man in diesen Teil der Röhre ein dünnes W-Drähtchen oder etwas ThO_2 , so kommt dieses sofort in helle Weißglut, dabei wird in der Umgebung des Drahtes das Viellinienspektrum emittiert. Vf. gibt die Erklärung für diesen Effekt, der darin besteht, daß der atomförmige H_2 von der Metalloberfläche rekombiniert wird zu Molekeln. Diese katalyt. Wrkg. zeigt auch

gepulvertes Glas, während eine glatte Glasfläche nur sehr schwache Wrkg. zeigt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 102. 1—9. 2/10. [26/6.] 1922.) KNOOPS.

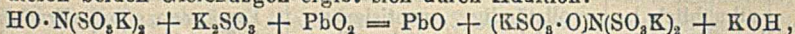
F. Raschig, Darstellung des hydroxylaminisodisulfonsauren Kaliums. Vf. gibt ein Verf. an zur bequemen Darst. des genannten Salzes auf Grund folgender Gleichungen:

$$2\text{O}:\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}\cdot\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + (\text{KSO}_3\cdot\text{O})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{KOH}$$

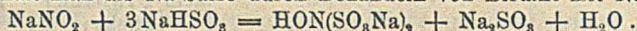
nach HAGA (Journ. Chem. Soc. London 85. 78; C. 1904. I. 708) und



aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich durch Addition:



woraus folgt, daß das *Trisulfonat*, aus dem das *hydroxylaminisodisulfonsaure K* durch Abspaltung einer am N befindlichen $\text{SO}_3\text{-K}$ -Gruppe leicht erhältlich ist, entsteht durch Oxydation von je 1 Mol. *Disulfonat* und *Kaliumsulfid* mit PbO_2 . Das Gemisch erhält man als Na-Salze durch Behandeln von Bisulfid mit NaNO_2 :



Darst.: 150 g NaNO_2 (techn.) mit 1000 g Eis verrührt und 1200 ccm 5-n. Bisulfidlg. zufließen lassen, wobei Temp. nicht über 5° steigen darf, danach 600 g PbO_2 zugeben und auf dem Wasserbad unter gutem Umschütteln erwärmen. Oxydation ist beendet, wenn 1 ccm der Lsg. etwa 9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl und dann nur noch höchstens 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlg. verbraucht (ca. 25 Min.). Zur Umsetzung in das K-Salz und Entfernung des PbO löst man im Filtrat 800 g KCl unter Erwärmen auf dem Wasserbad, bis der Nd. von PbCl_2 sich grobflockig absetzt, und läßt das Filtrat kristallisieren. Zur Abspaltung einer $\text{SO}_3\text{-K}$ -Gruppe vom N werden 423 g des Trisulfonats fein gepulvert eingetragen in 800 ccm sd. W., angesäuert mit 1 ccm HCl unter dauerndem Rühren, wobei auf stets saure Rk. zu achten ist. Aus dem Filtrat kristallisiert dann das *hydroxylaminisodisulfonsaure Kalium* aus. Ausbeute 90%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 206—8. 10/1. 1923. [7/11. 1922].) HAB.

Richard Willstätter und Heinrich Kraut, Zur Kenntnis der Tonerdehydrate. (I. Mitteilung über *Hydrate* und *Hydrogele*.) Es wurden auf verschiedene Weise dargestellte Tonerdehydrate in bezug auf ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Enzymen geprüft. *Aluminiumhydroxyd A*: 500 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ in $\frac{1}{2}$ l W. bis zum Kp. erhitzt und unter Rühren einfließen lassen in 5 l NH_4OH (20%ig., 50°), dann unter mäßigem Erhitzen ca. 5 Stdn. langsamer Strom von Wasserdampf einleiten, Nd. durch 4-maliges Dekantieren mit dest. W. (12—20 l) reinigen, dann mit 3 l 20%ig. NH_4OH 48 Stdn. unter Rückfluß kochen unter allmählichem Zufügen von weiteren $\frac{1}{2}$ l NH_4OH , 7-mal mit W. dekantieren. Gelbliche plast. M. — *Aluminiumhydroxyd B*. Ansatz wie bei A.; die sd. Aluminiumsulfatlg. wird auf einmal zum NH_4OH gegeben, danach $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt bei 60° , 3-mal mit W. dekantiert, mit 4 l 20%ig. NH_4OH $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rühren auf 60° erwärmt, dann mit W. dekantiert, bis die Suspension sich nicht mehr klar absetzt. Schwach gelbliche, zähe, plast. M. Bei der Darst. kann auch umgekehrt NH_4OH zur $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. gegossen werden. Zwischen *Präparat A* und *B* steht *b*, gewonnen aus AlCl_3 -Lsg. durch Dialyse gegen fließendes W. unter häufigem Zusatz kleiner Mengen NH_4OH . — *Aluminiumhydroxyd C*. In $7\frac{1}{2}$ l $4\frac{1}{2}$ %ig. NH_4OH von 60° werden 500 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in $\frac{1}{2}$ l W. von 65° unter Rühren auf einmal eingegossen und ohne weiteres Erwärmen $\frac{1}{4}$ Stde. gerührt, 5-mal mit W. dekantiert und in 4 l 4%ig. NH_4OH von 70° eingetragen und $\frac{1}{4}$ Stde. gerührt, danach 10—12-mal mit W. dekantiert. Rein weiße, voluminöse, feinpulverige M. — *Aluminiumhydroxyd D*. 130 g Aluminiumhydroxyd des Handels in 140 g $\text{KOH} + 900$ ccm h. W. gel., filtriert, auf 10 l verd. und 2 Tage schwachen CO_2 -Strom eingeleitet, Nd. 12-mal mit CO_2 -haltigem W. dekantiert. Rein weiße, grobpulverige M. — Alle so dargestellten Sorten $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagieren neutral auf Lackmus, sind l. in sd. 30%ig. NaOH und auf dem Wasser-

bad in 35%ig. HCl. Unterschiede treten erst beim Vergleich mit verd. Säuren u. Alkalien auf.

Sorte	1%ig. NaOH	12%ig. CH ₃ COOH in der Wärme	1%ig. HCl	15%ig. HCl	35%ig. HCl
A	unl.	vollständig peptisierbar	unl.	unl.	swl. beim Erwärmen
B	beim Erwärmen allmählich l.; kein TYNDALL-Effekt	vollständig peptisierbar	schon k. leicht peptisierbar, starker TYNDALL-Effekt	langsam l. beim Erwärmen, kein TYNDALL-Effekt	beim Erwärmen langsam l.
C	unl.	unl.	unl.	langsam l. beim Erwärmen, kein TYNDALL-Effekt	beim Erwärmen rasch l.
D	unl.	unl.	unl.	schon kalt langsam l.	schon kalt l.

Bei der Trocknung der verschiedenen Tonerdehydrate im Exsiccator über H₂SO₄ zeigte sich, daß das kolloid gebundene W. nach genügend langer Zeit vollständig oder fast vollständig abgegeben wird, daß wirkliche Trocknungsstufen erreicht werden, und daß in den beschriebenen Gelen eine Anzahl verschiedener chem. Hydrate enthalten sind. Es entsprechen die exsiccatorgetrockneten Substanzen folgenden Formeln: A. Al₂O₃ + 1½ H₂O; B. Al₂O₃ + 2 H₂O; C. Al₂O₃ + 2¼ H₂O; D. Al₂O₃ + 3 H₂O. — Die stufenweise Trocknung der Tonerdehydrate wurde in einem im Original abgebildeten App. ausgeführt. Die Substanz liegt auf einem silbernen Teller; dieser auf 3 Glaszapfen in einem unten trichterförmig verjüngten Glasgefäß mit aufgeschliffenem Helm, das durch einen Heizdraht ebenso erhitzt wird, daß kein Wärmeverlust durch die Gefäßwände eintritt. Das Gefäß selbst sitzt auf einer Heizröhre, durch die der Luftstrom an Nichromdrähten entlang streicht; dieser wird durch einen Befeuchter von konstanter Temp. (18°) auf gleichbleibende Wasserdampfension gebracht oder durch einen Trockenapp. entwässert und mittels eines Strömungsmanometers bei konstanter Geschwindigkeit gehalten. Die Proben wurden 24 Stdn. lang darin getrocknet unter Steigerung der Temp. um je 10° von 40–210°. — Tonerde A ergab bei 70–80° eine Trocknungsstufe mit 24,5% H₂O (bezogen auf Al₂O₃) u. eine deutlichere Stufe bei 100–140° mit 22 bis 21% H₂O (Al₂O₃ + 1¼ H₂O = 22% H₂O); ebenso wies B gewisse Stufen des Hydraterfalles auf.

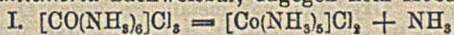
Beim Vergleich des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Tonerdehydrate empfiehlt es sich, die Suspension unmittelbar vor dem Gebrauch mit Glasperlen auf der Maschine zu schütteln, um zusammengeklumpte größere Aggregate wieder zu zerteilen. Von Wichtigkeit für die Adsorption ist auch die Verdünnung. In den Autolysaten enthaltene Beimengungen wirken der Adsorption entgegen durch B. von Assoziationsprodd. Ihr Einfluß wird durch die beim Verdünnen erfolgende hydrolyt. Spaltung abgeschwächt. *Invertin* wird aus verd. Lsg. in größerer Menge und Reinheit adsorbiert. Bei der Prüfung hat sich gezeigt, daß Präparat D geringes Adsorptionsvermögen besitzt; B ist A überlegen; C übertrifft A wesentlich und ist *Invertin* gegenüber B gleichwertig. Nach diesen Ergebnissen besteht also keine einfache Beziehung zwischen kolloidalen Eigenschaften und Adsorptionsvermögen der Tonerdegele, sondern es tritt als weiterer Faktor noch die auf Grund stofflicher Verschiedenheit der Tonerdehydrate differierende chem. Reaktionsfähigkeit hinzu. Es wird nachzuprüfen sein, ob die verschiedenen Tonerdesorten wirklich nur als elektropositive Adsorbentien wirken, wie L. MICHAELIS u. M. EHREN-

REICH (Biochem. Ztschr. 10. 283; C. 1908. II. 83) annehmen. Gegenüber *Lipase* zeigen die Tonerdesorten in ihrem Apsorptionsvermögen nicht dieselbe Abstufung wie bei Invertin. Es zeigt sich beim Verdünnen kein Ansteigen des Adsorptionswertes; die Begleitstoffe der *Lipase* wirken also anders als beim Invertin. Präparat *B* adsorbiert auch *Lipase* am besten, aber der Unterschied zwischen *A* u. *B* ist nicht so groß wie beim Invertin; ebenso ist bei *Lipase* ein kleinerer Unterschied in dem Adsorptionsvermögen zwischen *D* und *B*, während *C* gegen letzteres bedeutend zurücksteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 149—62. 10/1. 1923. [4/11. 1922.] München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wissensch.) HABERLAND.

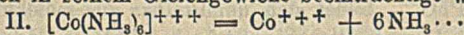
F. C. A. H. Lantsberry, *Die Struktur des Stahles vom Standpunkt der Kolloidchemie*. Vf. zeigt, daß man vorteilhaft die Wrkgg. des Si, Mn und C vom Standpunkt des Kolloidchemikers erklären kann. Für die B. von Ferrit, Zementit, Perlit, Austenit, Martensit, Sorbit und Troostit werden kolloidchem. Erklärungen gegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. R. 409—11. 16/10. 1922.) WILKE.

A. J. Dempster, *Kanalstrahlenanalyse des Zinks und des Calciums*. (Vgl. auch Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 45; C. 1921. III. 1187.) Die At.-Geww. der Zn-Isotopen sind mit 64, 66, 68 und 70 anzusetzen; mittleres At.-Gew. 65,4. Bei Ca ergibt sich neben der starken Komponente 40 noch eine schwache bei 44. Die Arbeitsmethode beruht auf dem Vergleich mit den Komponenten bekannter Elemente durch Mischen der Materialien in der Anode. Ca wurde z. B. auf diese Weise mit K u. Mg verglichen. (Physical Review [2] 19. 431. 1922; Physikal. Ber. 3. 985. Ref. H. BAERWALD.) PFLÜCKE.

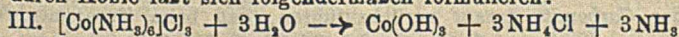
Robert Schwarz und Walter Krönig, *Über die katalytische Zersetzung des Hexamminkobaltchlorids*. Die in der Abhandlung von SCHWARZ und BAUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 802; C. 1921. I. 983) formulierten Verb. sind zu streichen; in den dort genannten Verb. sind keine Kieselsäureradikale unter Verdrängung von NH_3 in den Kern getreten, sondern es hat eine einfache B. von Silicaten stattgefunden. Der Irrtum ist entstanden infolge eines prinzipiellen Fehlers bei der Analysenmethode, wodurch die CO-Werte zu hoch ausfielen. Unter dem Einfluß des Kieselhäuregels kann infolge katalyt. Zers. die B. NH_3 -ärmerer Komplexe stattfinden. Deutlicher zeigt sich diese Zers. noch bei Anwendung von Kohle als Katalysator bzw. Absorbens. Werden *Luteokobaltchlorid*lsg. einige Tage bei 20° mit Kohle geschüttelt, so sind an der Kohle beträchtliche Mengen Co und NH_3 adsorbiert und im Filtrat ist neben freiem NH_3 ein Gemisch von *Hexamin-* und *Chloropentamminkobaltchlorid* nachweisbar, dagegen kein Kobaltchlorid:



Die Absorption von Co an Kohle läßt sich dadurch erklären, daß unter ihrem Einfluß der Komplex in seinem Gleichgewicht beeinträchtigt wird:



Aus den Kobaltionen bildet sich unl. (kolloidales) Kobaltihydroxyd, das adsorbiert wird. Das Gleichgewicht II. ist auch durch ultraviolette Strahlen leicht beeinflussbar, es ließ sich auch hierbei Kobaltihydroxyd nachweisen. Der ganze Vorgang der Zers. durch Kohle läßt sich folgendermaßen formulieren:



Der durch I. ausgedrückte Vorgang ist abhängig von der Konz. der *Luteo-*salzslg. Das Maximum der B. von *Purpurechlorid* zeigt eine 1%ig. Lsg., bei zunehmender Konz. nimmt die Menge des *Purpurechlorids* ab, zeigt sich aber noch deutlich auch in verd. Lsgg. Bei höheren Konz. ist der Verlauf der Rk. nur abhängig von der Konz. der Lsg., unabhängig von der Menge der Kohle. Der Verlauf der Rk. III., geprüft durch die nach Ablauf bestimmter Zeiten festgestellten adsorbierten Co- und NH_3 -Mengen, ergab anfängliches schnelles Ansteigen und einen Gleichgewichtszustand nach 90-std. Schütteln. Mit zunehmender Konz. der

Lsg. sinken die Co-Mengen, die NH_3 -Mengen werden bald konstant. Mit gleichbleibender Kohlenmenge und wachsenden Luteochloridmengen unter Einhaltung der gleichen Konz. der Lsg. angestellte Verss. ergaben sowohl für Co als auch NH_3 die üblichen Adsorptionsisothermen, womit übereinstimmt, daß die prozentualen Mengen der aus der Lsg. adsorbierten Stoffe sinken, je kleiner das Verhältnis Kohle: Luteosalz ist.

Experimentelles. Als Kohle wurden verwandt Kohle „A“ Bayer oder „Sanasorben“ (Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof). Nach Ablauf der Schüttelzeit wurde die Kohle auf einem BÜCHNERtrichter abfiltriert u. mit 50%ig. A. u. Ä. gewaschen. In den Filtraten der Reaktionslsgg. konnte Kobaltosalz durch Diammoniumphosphat nicht nachgewiesen werden. Hexamin- und Chloropentaminsalz wurden colorimetr. bestimmt durch Versetzen einer bekannten Purpureochloridlsg. mit einer bekannten Luteochloridlsg. Die an der Kohle adsorbierten Mengen Co und NH_3 wurden bestimmt, indem die nach dem Waschen mit Ä. erhaltene Substanz in zwei Teile geteilt wurde. Durch Erhitzen im Vakuum auf 300° erhielt man Kohle + Co. Co + NH_3 im anderen Teil wurden bestimmt durch Dest. mit NaOH, worauf der Rückstand des Destillats in Kobaltosulfat verwandelt und nach Abfiltrieren der Kohle elektrolytisch Co bestimmt wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 208–14. 10/1. 1923. [19/10. 1922.] Freiburg, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

Franz Wever, Die Atomanordnung des magnetischen und des unmagnetischen Nickels. Die früheren Unterss. von HULL, wonach Ni bei gewöhnlicher Temp. zwei Krystallformen mit verschiedenen Raumgittern besitzt, bestätigten sich nicht. Die Atomanordnung des α Ni wurde röntgenogrammetr. bestimmt und ist eindeutig ein kubischflächenzentriertes Gitter mit einem Parameter von $3,51 \times 10^{-8}$ cm, die des β -Ni wurde durch Bestrahlung elektr. geheizter Drähte bei etwa 400 und 650° bestimmt und ist mit der des α -Ni identisch. Hierdurch wurde die Gleichartigkeit der magnet. Umwandlung des Ni mit der des Fe erneut bestätigt. Das β -Ni kann ebensowenig wie das β -Fe als allotrope Form angesehen werden. (Mitt. a. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf 3. Nr. 2. 17–22. 1922.) WILKE.

V. Kohlschütter und H. Roesti, Zur Kenntnis topochemischer Vorgänge: Über die Entstehungsbedingungen der Formen des Bleioxyds. Durch die zufällige Beobachtung der gleichzeitigen B. von PbO_{rot} und PbO_{gelb} aus einer Bleislsg. bei gewöhnlicher Temp. wurden Vff. veranlaßt, zu untersuchen, welche Umstände für das Auftreten der einen oder anderen Modifikation maßgebend sind. Es wurden vorgenommen: Fällungsreakk., Oxydation von metall. Pb durch O_2 unter W., pseudomorphe Umsetzung fester Pb-Salze, therm. Spaltung von PbO -Verb. und Oxydation von Pb-Dampf unter rascher Kondensation im gasförmigen Medium. Es wurde folgendes gefunden: PbO_{gelb} bildet sich unmittelbar aus molekularer Lsg. und bei der Oxydation von Pb-Dampf; PbO_{rot} entsteht bei Rekk., an denen W. beteiligt ist, über das feste Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei dieses nicht zu erkennbaren Kristallen entwickelt sein darf; eine gewisse räumliche Zusammendrängung des Materials wirkt förderlich; ebenso kann man B. von PbO_{rot} bei der therm. Spaltung des Hydrats oder Carbonats darauf zurückzuführen, daß beim Zusammenbruch des Gitters der festen Substanz die Oxydmolekel leichter den Zustand, den sonst die Oxydb. über das Hydrat veranlaßt, aufsucht, als sich zur B. von PbO_{gelb} anordnet. Die B. von PbO_{rot} über das Hydrat weist auf eine Molekularverschiedenheit der beiden Formen hin; das Hydrat enthält ein kondensiertes Molekül, das bei der Oxydb. erhalten bleibt. Die B. des PbO_{rot} durch Dissoziation einer festen Verb. muß auf Zusammenschluß mehrerer Molekeln zurückgeführt werden, der durch die topochem. Bedingungen begünstigt wird. Wo beide Oxyde aus einer Lsg. entstehen, kann man ihre B. durch Anhydrierung auf Grund der amphoteren Ionisation

des zweiwertigen Metallhydroxyds erklären, eventuell unter Beteiligung mehrerer Molekela oder sogar kolloider Komplexe; beide Annahmen scheinen bei $\text{Pb}(\text{OH})_2$ vorzuliegen: Wasserabspaltung nach: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}_{\text{gelb}} + \text{H} + \text{OH}'$ und Kondensation durch B. des Hydrats $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ und des roten Oxyds der Grundformel 3PbO . — Die Verhältnisse beim $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ähneln den von KOHLSCHÜTTER und TUSCHER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 111. 193; C. 1920. III. 536) bei $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beschriebenen; nur ist beim PbO beachtenswert, daß aus dem festen Hydrat gleich PbO_{rot} entsteht unter Überspringen der energet. zwischen beiden liegenden gelben Oxydstufe.

Experimentelles. Fällungsrrk. Bei 15° 100 ccm NH_4OH verschiedener Konz. versetzt mit 2 ccm 2-n. Bleiacetat: 1. Bei 12-n. NH_3 weiße, homogene kristallisierte Fällung. — 2. 10-n. NH_3 : wie 1. — 3. 5-n. NH_3 kolloidale Trübung, nach kurzer Zeit weißer und messingfarbener Nd. — 4. 4-n. NH_3 wie 3. — 5. 3-n. NH_3 weiße, bald kristallisierende Flocken, vermehrter gelber Nd. — 6. 2-n. NH_3 wie 5. Analyse der Fällungen 1. und 2. ergab *Verb. 3PbO · H₂O*; bei 3–6 neben vorigem *dreifach bas. Acetat* (PAYEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] 13. 474. [1878]), *gelbes rhomb. Oxyd* und kleine Menge *rotes Oxyd*. Wird eine 2-n. NH_3 -Lsg. mit wechselnden Mengen 2-n. NaOH versetzt und dazu Lsg. von 2-n. Bleiacetat gefügt, so verschwindet mit steigendem NaOH das bas. Acetat, das Hydrat nimmt zu, das gelbe Oxyd, das sich immer erst nachträglich aus der Lsg. ausschied, nahm ebenfalls ab mit steigendem NaOH; PbO_{rot} nahm zu, es erschien immer erst nach der flockigen Zusammenballung des Hydrats. — 100 ccm 4-n. NH_3 + 2 ccm 2-n. NaOH versetzt mit 2-n. Bleiacetat:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ccm 2-n. Bleiacetat	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
% Pb noch in Lsg. nach 1 Stde.	38,5	26,0	10,1	4,2	2,9	2,7	2,3	1,3

Ndd. 1–3. gelblich weiß, inhomogen, kein rotes Oxyd; 4–7. PbO_{rot} + weißer Nd.; 8. rein weiß. — Sd. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. allmählich mit Acetatlsg. versetzt, liefert PbO_{gelb} und u. Mk. rote Kryställchen, offenbar Pseudomorphosen nach $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fällung in der Kälte und Erhitzen des Hydrats mit W. im Rohr (100°) liefert keine eigentlichen Krystalle, neben undefinierbaren roten Körnchen auch hier Pseudomorphosen nach dem Hydrat. — Beim Erhitzen von $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit konz. NaOH, soviel, daß alles in Lsg. geht, entsteht beim Abkühlen weißer, sich sofort in Rot umwandelnder Nd., der Krystallform nach Pseudomorphosen nach dem Hydrat. Läßt man NaOH länger einwirken, so entstehen aus diesen quadrat. Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols keine Auslöschungsmaxima zeigen und im konvergent polarisierten Licht opt. einachsiger sich erweisen. — Zugabe von Acetat zu h. NH_3 - und verd. NaOH-Lsg. gibt kristallisiertes PbO_{gelb} . Es folgt aus diesen Vers.:
 1. Bei direkter und relativ rascher Abscheidung bei gewöhnlicher Temp. entsteht $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in kolloiddisperser, oder flockiger oder deutlich kristalliner Form. —
 2. PbO_{gelb} , kristallisiert, bildet sich bei langsamer Ausscheidung aus der Lsg. —
 3. PbO_{rot} bildet sich nie direkt, sondern anscheinend über das weiße Hydrat. —
 4. Ausgeschiedenes Hydrat geht niemals in PbO_{gelb} über. — Oxydation von metall. Pb durch O_2 unter W. durch Einleiten von CO_2 -freier Luft in ein Gefäß, das sich auf dem Objektisch eines Mikroskops befand und kleine Pb-Platten enthielt. Es bilden sich neben weißem Überzug gelbe, grünlich schimmernde Krystalle, zu Tafeln oder Aggregaten verwachsend, an den Kanten flockiges, weißes Hydrat, daneben auch noch PbO_{rot} in geringer Menge im Vergleich mit PbO_{gelb} . — Pseudomorphe Umsetzung fester Pb-Verb. Eintragen von $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 18-n. NaOH: Rötung der Fl.; u. Mk. rotgefärbte, kreuzförmige Kryställchen des Hydrats, vollständige Umwandlung konnte nicht sicher festgestellt werden. — Ein-

tragen von $PbCl_2$ in 2—12 n. NH_3 : Krystalle werden schwach grünlich gelb, undurchsichtig; in 2,5-n. $NaOH$ neben weißen Chloridkrystallen einzelne rotgefärbte, äußere Form unverändert; in 5-n. $NaOH$ weißes $PbCl_2$ wird vollkommen rot, nach 1 Stde. kein Cl mehr nachweisbar; in 10-n. $NaOH$ momentane Rotfärbung, Cl-frei, pseudomorph nach $PbCl_2$. — $PbSO_4$ mit 10-n. $NaOH$: gelbes Oxyd, gut ausgebildete rhomb. Krystalle. — Therm. Spaltung fester Pb-Salze. Zers. des Hydrats erfolgt bei 110° zu PbO_{rot} , pseudomorph nach dem Hydrat, bei 650° in pseudomorphes PbO_{gelb} übergehend. — Erhitzen von $PbCO_3$ (n. und bas.) auf einer Al-Platte bei 400° führt zu PbO_{rot} , das bei 650° in PbO_{gelb} übergeht. — Oxydation von Pb-Dampf nach KOHLSCHÜTTER und TUSCHER (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 225; C. 1921. III. 580) führt zu hochdisperssem hellgelbem Oxyd, ohne erkennbare Krystallform. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 275—88. 10/1. 1923. [21/10. 1922.] Bern, Anorgan. Lab. d. Univ.) HABERLAND.

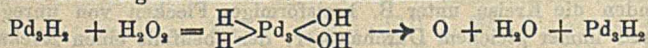
W. Jaeger und H. v. Steinwehr, *Widerstandsänderung des Quecksilbers bei kleinen Drucken*. Die scheinbare Widerstandsänderung des Hg (ohne Berücksichtigung der durch das Glas bedingten Volumänderung) zwischen Null und einer Atmosphäre und zwischen ein und zwei Atmosphären beträgt pro Atmosphäre $3,8 \cdot 10^{-5}$. Dieser Wert ist eine Kleinigkeit höher, als die von anderen Beobachtern bei höheren Drucken angegebenen Zahlen. Eine Korrektur für die Volumänderung des Glases würde nur einige Einheiten hinter dem Komma betreffen. (Ztschr. f. Physik 9. 201—2. 10/2. [31/3.] 1922. Charlottenburg, Physikal.-techn. Reichsamt.) BE.

B. Gudden und R. Pohl, *Über den ZnS₂CSu-Phosphor*. Dieser Phosphor zeichnet sich durch eine außerordentlich große „Tilgung“ aus, d. h. bei Beschleunigung der Abklingung durch Bestrahlen mit rotem Licht gewinnt man nur einen geringen Bruchteil der aufgespeicherten Lichtsumme zurück (LENARD, Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1917. 5. Abb.). Außerdem zeigt dieser Phosphor im erregenden Licht eine Zunahme der DE., die mit steigender Frequenz des zur Messung benutzten Wechselfeldes sinkt (MOLTHAN, Ztschr. f. Physik 4. 262; C. 1921. III. 753). Nach Messungen von Wilde zeigt nun der letztgenannte Effekt ein Maximum bei ca. 140° und wird unmeßbar im Gebiet des oberen Momentanzustandes und bei tiefen Temp. noch mitten im Gebiet des Dauerleuchtens. Das zeitliche An- und Abklingen des Effektes geht bei allen Temp. und Wellenlängen dem der Helligkeit des Phosphors parallel. Nach Ansicht der Vf. wird die Zunahme der DE. im Licht durch den jeweilig durch das Licht erzeugten Bestand an erregten Zentren bestimmt. Daß der Effekt mit sinkender Temp. nicht steigt, erklärt sich durch die Annahme einer mit sinkender Temp. abnehmenden Verschieblichkeit der Elektronen in den Zentren. In der Tat wird der Effekt durch Steigerung der Frequenz des Wechselfeldes um so stärker herabgesetzt, je niedriger die Temp. des Phosphors ist. Durch die angegebenen Tatsachen erhält LENARDS Vers. (vgl. Sitzungsber. Heidelberg. Akad. Wiss. 1918. 8. Abb., S. 79), die Tilgung auf Verschieblichkeit im Innern der Zentren zurückzuführen, eine Stütze. (Ann. der Physik [4] 68. 154—56. 20/7. [18/4.] 1922. Göttingen, Univ.) RICHTER.

Margarete Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, *Über Faserstruktur bei Metallen*. Metalldrähte im hart gezogenen Zustande zeigen Faserstruktur, wobei die Achse des Drahtes die Faserachse ist. Unters. über hart gezogene Cu- und W-Drähte führten zur näheren Kennzeichnung dieser Faserstruktur: W-Draht ist danach einfach gefasert, und zwar nach der Flächendiagonale des Elementarwürfels, die das Zonensymbol [110] hat. Bei Cu-Draht wurde eine doppelte Faserung festgestellt, und zwar 1. nach der Raumdiagonale [111] des Elementarwürfels, 2. nach der Würfelkante [100]. Der exakte Nachweis dieser „psratropen“ Richtungen geschah nach dem Vorgange von POLANYI durch Unters. der „diatropen“ Netzebenen, das sind solche, die auf der jeweiligen Faserachse senkrecht stehen,

also im obigen Falle die Ebenen {110}, {111}, {100}. Sind sie in genügend großer Zahl vorhanden, so wirken diese Netzebenen wie lauter parallelgestellte Spiegelchen, so daß relativ intensive Reflexionsmaxima entstehen, wenn der Neigungswinkel der Faserachse gegen den Primärstrahl das Komplement des Glanzwinkels ist. Im Gegensatz zu jeder gewöhnlichen Netzebenengruppe tritt natürlich in diesem Falle nur je ein Reflex auf. (Ztschr. f. Physik 7. 181—84.) SCHIEBOLD.*

N. D. Zelinsky und P. P. Borissow, *Über Sauerstoff- und Wasserstoffsuperoxydaktivierung durch Palladiumwasserstoff*. Vff. unternahmen eine Nachprüfung einiger Verss., die HOPPE-SEYLER, TRAUBE und BACH teilweise in Polemiken zum Beweise für die von ihnen aufgestellten Theorien über Aktivierung von O₂, bezw. H₂O₂ durch Palladiumwasserstoff ausgeführt haben. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Der Sauerstoff der Luft bei dem Vers. von HOPPE-SEYLER (Entfärbung einer Indigolsg. durch Oxydation beim Durchleiten von Luft durch mit verd. H₂SO₄ angesäuertes W., in dem sich ein mit H₂ gesättigtes Pd-Blech befand) wirkt nur dadurch, daß er mit Palladiumwasserstoff H₂O₂ bildet. 2. Beim Zusammenwirken von Pd₂H₂ und H₂O₂ muß B. einer komplexen Verb. angenommen werden, die die Oxydationswrkg. des H₂O₂ schon in minimaler Menge beschleunigt. 3. Die Annahme BACHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1506; C. 1900. II. 13) von der Existenz eines *Wasserstofftetroxyds*, H₂O₄, auf das die Aktivität geringer Mengen H₂O₂ zurückgeführt wird, kann unter den gegebenen Bedingungen nicht richtig sein. — Die von Vff. (vgl. 2) angenommene *Komplexverb.*, die sich durch Zusammenwirken von Pd₂H₂, W. und durchgeleitete Luft oder auch aus H₂O₂, Pd₂H₂ und CO₂ bei Abwesenheit von Luft bildet, und vorläufig analyt. nicht nachweisbar ist, hat anscheinend den Charakter einer anorgan. Peroxydase, deren B. und Zers. man sich folgendermaßen vorstellen kann:



Experimentelles. 0,5 g (10 cem) Pd-Blech, mit H₂ gesätt., zu W. (10 cem) mit 2 Tropfen 10%ig. H₂SO₄ angesäuert und mit 0,3 cem 0,01%ig. Indigolsg. versetzt, zugegeben und Luft durchgeleitet, bewirkt Entfärbung nach 45—50 Min.; obwohl bei Anwendung reinen O₂ die B. von H₂O₂ größer ist, geht die Entfärbung nicht schneller vor sich, die Menge des gebildeten H₂O₂ spielt demnach bei der Oxydation des Indigos keine große Rolle. Nicht mit H₂SO₄ angesäuerte Lsgg. ergeben beim gleichen Vers. Oxydation des Indigos in kürzerer Zeit. Die auch mit geringerer Konz. der H₂O₂-Lsg. bewirkte schnelle Entfärbung deutet daraufhin, daß H₂O₂ nicht allein die Ursache der energ. Entfärbung sein kann. — Daß bei der Oxydation des Indigos weder Spaltung von O₂ noch B. eines höheren Wasserstoffoxyds vorliegt, beweist derselbe Vers., bei dem aber statt Luft oder O₂ CO₂ durch die Fl. geleitet wurde, auch hier trat schon nach kurzer Zeit Entfärbung ein, die sich nur auf die gegenseitige Einwrkg. von Pd₂H₂ und H₂O₂ zurückführen läßt. Reines Pd-Blech bewirkt unter denselben Bedingungen erst nach mehreren Std. Entfärbung der Lsg. Im Gegensatz zu TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2429), fanden Vff., daß H₂O₂-Lsgg. durch Pd₂H₂ leicht gespalten werden, fast momentan erfolgt die Spaltung durch mit H₂ gesätt. Pd-Schwarz. Indigo wird durch Pd₂H₂ leicht reduziert, bei Ggw. von H₂O₂ wird jedoch die oxydierende Wrkg. des letzteren unter Spaltung durch Pd₂H₂ beschleunigt; Lsgg., die durch sichere Red. farblos geworden waren, blühten sich wieder durch Zusatz von H₂O₂, während die durch Durchleiten von Luft bei Ggw. von Pd₂H₂ erhaltenen farblosen Lsgg. sich durch H₂O₂ nicht wieder blühten. — Beim Durchleiten von CO₂ durch H₂O₂-Lsg. + Pd₂H₂ entsteht eine Lsg., die H₂O₂-frei wird, Indigolsg. nicht entfärbt, auf KMnO₄ und Jodzinkstärke bei Ggw. von FeSO₄ nicht reagiert; gibt man aber zu der abgegossenen Fl. eine geringe Menge H₂O₂, so wird die entfärbende Wrkg. sofort wieder her-

gestellt. Es ist hierbei also eine stark aktivierende Fl. entstanden, deren Aktivität selbst beim Dest., Filtrieren und monatelangen Stehen nicht verloren geht. Spuren von Pd-Verbb. waren hierin nicht nachweisbar. Diese Fl. entsteht schon beim bloßen Stehen von $\text{Pd}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg., oder auch beim Durchleiten von Luft durch W. bei Ggw. von Pd_2H_2 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 396—406. 10/1. 1923. [9/11. 1922.] Moskau, Lab. f. organ. u. analyt. Ch. d. Univ.) HABERLAND.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Elisabeth Kara-Michailova, *Elektrische Figuren auf verschiedenen Materialien, insbesondere auf Krystallen*. Die Achsen der ellipt. LICHTENBERGSchen Figuren auf Gipskrystallen wachsen mit der Spannung. Negative Gleitbüschelstiele sind auf *Rutil*, *Feldspat* usw. mehr in der Richtung der kleinsten Dielektrizität orientiert, bei positiven im allgemeinen ohne bestimmte Orientierung. (Wien. Anzeiger 1922. 31—32.) P. PRINGSHEIM.*

G. Reboul und P. Blet, *Über das verschiedene Aussehen der elektrischen Entladung in den Krystallen*. Untersucht man die Wrkg., die von einer zwischen 2 auf ein durchsichtiges Krystallspaltstück mit 2 parallelen Flächen (etwa 3 mm dick) z. B. Quarz aufgesetzten Elektroden stattfindenden elektr. Entladung auf eine darunterliegende photograph. Platte ausgeübt wird, so können dreierlei verschiedene Figuren erhalten werden. — 1. Um den positiven Pol bemerkt man bis zu 13 konzent. und äquidistante Kreise, herrührend von den im Krystallinnern annähernd unter dem Totalreflexionswinkel gehenden und an der Grenzfläche reflektierten Lichtstrahlen. Aus der Entfernung zwischen 2 Kreisen läßt sich der Grenzwinkel und dadurch der mittlere Brechungsindex des Krystalls berechnen, was eine schnelle experimentelle Best. des letzteren gestattet. — 2. Ändert man nur die Spannung, so verschwinden die Kreise unter B. kreisförmiger Flecken von unregelmäßigen Abständen und immer gleichem Durchmesser, der ebenfalls einen Rückschluß auf den Brechungsindex zuläßt. — 3. Ändert man weiter die der Entladung entsprechende Spannung, so erhält man den krystallograph. Symmetrieverhältnissen des Krystalls entsprechende Figuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 86—88. 8/1.* 1923. [26/12.* 1922].)

BEHRLE.

Alfred Schoep, *Über den Parsonsit, ein neues radioaktives Mineral*. Aus dem Chalkolith von Kasolo (Katanga, Kongostaat) wurden Krystalle eines neuen radioaktiven Minerals isoliert, für das Vf. nach dem Professor der Mineralogie an der Univ. Toronto A.-L. PARSONS den Namen *Parsonsit* vorschlägt. Es findet sich in blaßbraunen, kleinen, schwach doppelbrechenden prismat. Lamellen, die zum mono- oder triklinen System gehören, $n > 1,99$, $D_{17} 6,23$, das Pulver ist braun, etwas rosa. Die Analysen ergaben die Zus. 2PbO , UO_3 , P_2O_5 , H_2O . (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 171—73. 15/1.*)

BEHRLE.

H. Haf, *Die Eisenerzlagerstätten im nordöstlichen Oberfranken*. Nach einleitenden Bemerkungen über die geschichtliche Entw. des dortigen Bergbaues werden die geolog. und geograph. Verhältnisse und das V. von Spateisen-, Brauneisen-, Roteisenerze und des Thuringits und die Aussichten dieser Erzlager besprochen. (Stahl u. Eisen 42. 1417—24. 14/9. 1922.)

DITZ.

L. von zur Mühlen, *Die Verbreitung der Ölschiefer im östlichen Teile des Europäischen Rußlands*. Beiträge zur Kenntnis der Ölschiefer III. Die Ölschiefer treten an und östlich der Wolga in mehreren Formationen auf, hauptsächlich aber im oberen Jura, der hier eine vorherrschende Stellung einnimmt. Sie verteilen sich auf verschiedene größere Gebiete, nämlich auf das Gebiet an dem mittleren und unteren Wolgalauf u. zwischen diesem und dem Uralfluß, die mitteljurassischen Ölschiefer im Gebiete des Uralflusses, die tertiären Ölschiefer des Wolga- und Kamagbietes, das Gebiet von Wjatka-Wologda und das des westlichen Ural-

abhanges und Vorlandes (devonische, carbonische Ölschiefer). (Petroleum 18. 1477 bis 1482. 20/12. 1922. Berlin.) ROSENTHAL.

Ernst Nowack, *Die Erdölvorkommen in Albanien*. Die in groben Zügen aufgeklärten geolog. Verhältnisse lassen mit Zuversicht erwarten, daß das ganze von Tertiärbbb. aufgebaute küstennahe Hügelland Albanien bis über Durazzo hinaus ölführend ist. Diese Erwartung stützt sich auf die sehr ausgeprägte junge Falten-tektonik mit deutlichen Antiklinallinien, ferner auf die für Ölsammlungen sehr günstigen stratigraph. Verhältnisse (Sandsteinhorizonte im Wechsel mit mächtigen T. plast. Tonen). (Petroleum 19. 41—42. 10/1. Wien.) ROSENTHAL.

Jaroslav J. Jahn, *Der Stand der Erdölgewinnung in der tschechoslovakischen Republik*. Bericht über die Bohrungen bei Ratischkovitz, Göding, Dubnian, Mikalteschitz, Kopcan und Mikova. Die 1. Tiefbohrung beim Maierhofe Nimmersatt bei Göding erreichte vorläufig die Tiefe von 423 m; es wurden bereits 5 Ölhorizonte angefahren: 1. in 217 m Tiefe im Sarmat, dunkles schweres Öl, 2. in 317 m Tiefe im Mediterran ein ähnliches Öl, 3. in 356 m Tiefe, ebenfalls im Mediterran ein dunkelgrünes, leichtes Öl, 4. in 386 m Tiefe im Oligocän ein dunkles, schweres Öl und 5. in 420 m Tiefe im Eocän ein dunkel-orangegelbes, leichtes Erdöl in einem stark porösen Sandstein. — In Gbely gibt es heute 153 Ölsonden; sämtliche Bohrungen aus dem Jahre 1922 waren positiv. Eine Reihe von ihnen erumpierte und lieferte große Ölmengen, andere sehr viel Erdgas. (Petroleum 19. 9—12. 1/1. Brünn.) RO.

John C. Thresh, *Die sulfathaltigen Wässer von Essex (einschließlich „Vange“-Wasser)*. Vf. gibt folgende tabellar. Übersicht der Zus. einiger in der Grafschaft Essex vorkommender Mineralwasserarten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7
CaCO ₃	23,0	29,3	17,0	30,8	39,7	46,5	46,0
CaSO ₄	92,0	7,6	59,2	89,8	95,9	88,7	57,4
MgSO ₄	120,6	42,5	104,7	129,4	197,3	495,0	144,0
K ₂ SO ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	38,4	0,0
Na ₂ SO ₄	0,0	59,2	38,0	13,9	0,0	144,8	0,0
NaCl	90,1	49,3	10,9	15,2	95,0	60,3	61,0
SiO ₂ + H ₂ O	2,3	2,1	19,2	19,9	2,5	86,3	36,6

Nr. 1 und 2 sind aus Althorne, Nr. 3 aus South Weald, Nr. 4 aus Upminster, Nr. 5 aus Hockley, Nr. 6 von Farmer Cash's Well, Nr. 7 ist das „Vange“-Wasser aus Hockley. (Pharmaceutical Journ. 109. 557—58. 16/12. 1922.) LANGER.

D. Organische Chemie.

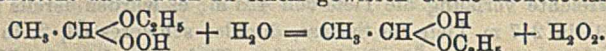
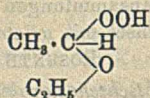
Franz Fischer und Carl Zerbe, *Über die Löslichkeit von Methan in Wasser und organischen Lösungsmitteln unter Druck*. Löslichkeit von CH₄ u. O₂ in organ. Lösungsmm. und W.:

Lösungsm.	ccm Gas in 1 g Lösungsm. bei 1 Atm.		Lösungsm.	ccm Gas in 1 g Lösungsm. bei 1 Atm.	
	CH ₄	O ₂		CH ₄	O ₂
PAe. bis 65°	1,34	0,44	Bzl.	0,51	0,17
A.	0,91	0,45	Methylalkohol	0,46	0,19
PAe. 65—100°	0,84	0,31	Essigester	0,45	0,18
A.	0,60	0,15	Amylalkohol	0,44	0,17
Aceton	0,61	0,22	Chlf.	0,32	0,22
Petroleum	0,56	0,17	Nitrobenzol	0,16	0,08
Xylol	0,53	0,18	W.	0,09	0,02

Ein Lösungsm., das eine erheblich stärkere Verdichtung des CH₄ durch Lag.

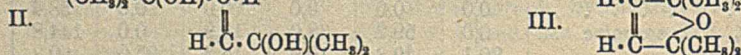
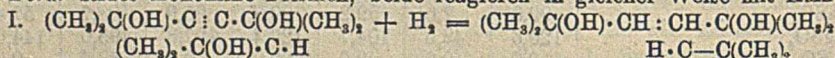
bewirkt, als der bloße Druck es tut, wurde nicht gefunden. (Brennstoffchemie 4. 17—19. 15/1. 1923. [29/11. 1922]. Mülheim-Ruhr, Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung.) ROSENTHAL.

A. M. Clover, *Die Autoxydation von Äthyläther*. Ä. absorbiert zuerst nur sehr langsam O₂ unter B. eines Peroxyds durch direkte Addition; die Geschwindigkeit der B. nimmt mit der Zeit rasch zu infolge des katalyt. Einflusses von Acetaldehyd, der durch spontanen Zerfall des Peroxyds sich bildet. Vf. gibt dem Peroxyd nebenstehende Formel. Es hat folgende Eigenschaften: Von dem addierten O₂ ist die Hälfte in akt. Form vorhanden; es ist flüchtig u. reagiert sauer; es zers. sich unter dem Einfluß von Licht in CO₂, CH₄, CH₃CHO und A.; es gibt mit angesäuertem W. H₂O₂ und daneben CH₃CHO und A., möglicherweise entsteht dabei auch zu einem gewissen Grade Monoacetal:



Andere Äther bilden auch Peroxyde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1107—18. Mai 1922. [15/11. 1921.] Detroit [Michigan], Research Department of PARKE, DAVIS and Co.) SONN.

Jul. Salkind, *Über die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Reduktion der Acetylderivate*. Bei der Hydrierung von Tetramethylbutindiol entstehen stets nach Aufnahme von 2 Atomen H zwei Prodd. der gleichen Zus. I. Von dem entstandenen Tetramethylbutendiol, C₈H₁₆O₂, hat die eine, als α-Form bezeichnete, den F. 76,5—77°, die β-Form, die in PAe. ll. ist, F. 69—69,5°; beide Formen geben bei weiterer Hydrierung Tetramethylbutandiol, es sind demnach bei der Hydrierung des Acetylderiv. beide möglichen geometr. Isomeren des Tetramethylbutendiols entstanden. Die α-Form krystallisiert aus PAe. in kleinen, feinen Nadeln, die β-Form bildet monokline Prismen, beide reagieren in gleicher Weise mit KMnO₄.



und Br; beide liefern bei der Bromierung dieselben beiden *Dibromide*, C₈H₁₆O₂Br₂; das feste Dibromid krystallisiert aus h. W. in langen dünnen Prismen, F. 98,5—99°, das fl. Dibromid färbt sich beim Aufbewahren allmählich rot. Die Frage nach der Konfiguration der Glykole durch B. des γ-Oxyds (III), das nur aus der malenoiden Form von I. entstehen könnte, wurde auf diesem Wege nicht gelöst, da beide Glykole dasselbe γ-Oxyd des Tetramethylbutendiols, C₈H₁₄O, beim Kochen mit 15%ig. H₂SO₄ oder beim Erwärmen mit Kaliumbisulfat auf 140—160° bilden; dasselbe Oxyd entsteht auch durch Einwerfen von J in das geschmolzene Glykol; es ist eine Fl. von campherartigem Geruch, wl. in W., ll. in organ. Lösungsm., Kp₇₅₅ 102—102,5°; D₄²⁰ 0,8226; D_{17,5}^{17,5} 0,8093; n_D^{17,5} = 1,40926; Mol.-Refr. gef. 38,55, berechnet 38,11. Weitere Verss. mit Abspaltung von W. zeigten, daß das α-Isomere (I) leichter W. abspaltet als das β-Isomere (II), daß ersterem somit die malenoide Konfiguration von I. zuzuschreiben ist; die Ausbeute an dieser Form ist um so größer, je schneller die Anlagerung von H₂ vor sich geht. Es wurde vom Vf. nachgewiesen, daß beide möglichen Isomeren des Glykols mit der doppelten Bindung als primäre Prodd. der Rk. erhalten werden. Dieser Vorgang stellt den ersten Fall dar, in welchem unter milden Reaktionsbedingungen bei gewöhnlicher Temp. in glatter Rk. beide möglichen Raumisomeren der Äthylenreihe aus einem Acetylderiv. als primäre Reaktionsprodd. erhalten werden. Die B. jedes Isomeren ist ganz unabhängig von dem anderen; nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit ist eine andere, sondern auch die Abhängigkeit dieser Geschwindig-

erst zu A. hydratisiert werden; entweder durch die Lauge, oder es müßte sich nach dem Austritt aus der Hg-Verb. mit W. verbinden. Gegen ersteres spricht bis zum Schlusse der Dest. vorhandenes unverändertes Ausgangsmaterial, gegen die zweite Erklärung die reichliche Ausbeute an Dest.-Prodd., die mit der eventuellen langsamen Hydratisierung des C_2H_4 nicht in Übereinstimmung zu bringen ist; durch Einleiten von C_2H_4 in alkal. HgO-Suspension wurde eine nennenswerte Hydratisierung nicht nachgewiesen. Vf. bleiben danach bei ihrer Annahme, daß das Äthylen in diesen Salzen als Oxäthylgruppe vorliegt, die valenzchem. an den Quecksilbersalzrest gebunden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 123—29. 10/1. 1923. [13/11. 1922.] Berlin, Anorgan. Lab. der Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Ben H. Nicolet und Alfred E. Jurist, C_{18} -Säuren. IV. Eine Umlagerung nach Art der Benzilsäureumlagerung in der aliphatischen Reihe. (III. vgl. NICOLET und COX, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 144; C. 1922. III. 487.) Beim Schmelzen von 9,10-Dioxy-stearinsäure, sowie von 9,10-Diketostearinsäure mit KOH (160°) entsteht α -Oxy- α -octylsebacinsäure: $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C(OH) \cdot (COOH) \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Bei der Schmelze von Diketostearinsäure bildet sich neben Pelargon- und Azelainsäure durch eine Art CANNIZZAROSCHE Rk. Dioxystearinsäure.

Experimentelles. 9,10-Diketostearinsäure, $C_{18}H_{32}O_4$. B. durch Dioxystearinsäure mit CrO_3 in Eg. Ausbeute 55%. F. 86°. — Methylester, $C_{19}H_{34}O_4$. Durch Oxydation des Dioxystearinsäuremethylesters. F. 55°. — Äthylester, $C_{20}H_{36}O_4$. Gelbe Nadeln, F. 50°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1136—41. Mai [2/1.] 1922. Chicago, Univ.) SONN.

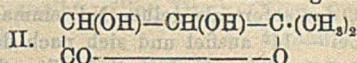
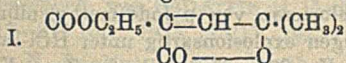
Ben H. Nicolet und Joseph J. Pelc, C_{13} -Säuren. V. Molekulare Umlagerungen bei einigen Derivaten ungesättigter höherer Fettsäuren. (IV. vgl. vorst. Ref.) Ungesättigte Fettsäuren bilden Hydroxamsäuren, welche sich in Harnstoffe und Urethane umlagern lassen. — Bei der Umwandlung in Isocyanate durch Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch der cis- und trans-Form.

Experimentelles. Oleohydroxamsäure. Läßt sich am besten aus A. oder Aceton umkristallisieren. — Elaidohydroxamsäure, $C_{15}H_{28}O_2N$. Blättchen, F. 86°. Weniger l. in A. als die isomere Säure. — Ricinoleohydroxamsäure, $C_{18}H_{34}O_2N$. Aus Ä. Blättchen, F. 65°. — Linolohydroxamsäure, $C_{18}H_{32}O_2N$. F. 8—10°; färbt sich dunkel u. verharzt beim Stehen. — Oleoacetylhydroxamsäure, $C_{20}H_{37}O_2N$. Aus A., F. 63°. — Elaidoacetylhydroxamsäure. Aus A. silberglänzende Blättchen, F. 84°. — λ -Acetylricinoleoacetylhydroxamsäure, $C_{22}H_{39}O_2N$. F. 6—8°. — Oleodiacylhydroxamsäure, $C_{22}H_{39}O_4N$. Aus A. durchsichtige Tafeln, F. 64—65°. — Elaidodiacylhydroxamsäure. F. 82°. — Ditransheptadecylenylharnstoff, $C_{35}H_{68}ON_2$. Aus Chl. Nadeln, F. 59°. — Dicisheptadecylenylharnstoff. F. 92—93°. — Dioxyheptadecylenylharnstoff, $C_{25}H_{48}O_2N_2$. Aus A., F. 57,5°. — Transheptadecylenylurethan, $C_{20}H_{39}O_2N$. Man erwärmt Oleoacetylhydroxamsäure mit 1 Mol. Na-Äthylat in absol. A. 20 Min. auf 40°. Aus Lg., F. 42—43°. — Methylester, F. 40—41°. — Cisheptadecylenylurethan, auf 70° erwärmt. F. 87—88°. — Methylester, F. 85—86°. (Vf. beziehen die trans-Formen auf den Oleinsäuretypus, die cis-Formen auf die Elaidinsäure.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1145—49. Mai [28/1.] 1922. Chicago, Univ.) SONN.

Stuart Wortley Pennycuik, Traubensäure in Lösung. Die wss. Lsgg. von rechts- und linksdrehender Weinsäure zeigen gegen indifferente Fll. keine verschiedene Grenzflächenspannung. Die Divergenz der Kurven für eine akt. Form und die rac. Säure kann nur dadurch erklärt werden, daß man Moleküle von rac. Säure in Lsg. annimmt. Mit steigender Verdünnung wächst die Dissoziation der rac. Säure in die d- und l-Formen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1133—36. Mai 1922. [30/12. 1921.] Queensland, Univ.) SONN.

Adolf Franke und Gerald Groeger, Über die Einwirkung von Propanal-

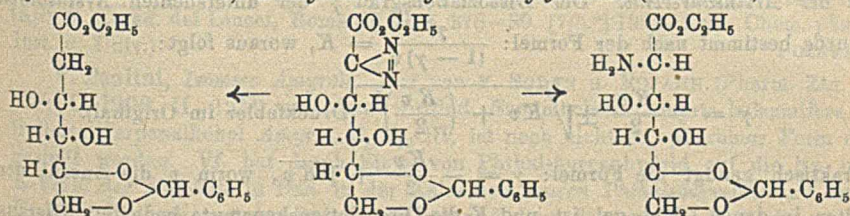
2-methyl-2-brom auf Natriummalonester. Die Rk. führt zu dem Ester (I.), bei dessen Verseifung entsteht eine Lactonsäure $C_7H_8O_4$. Oxydation mit $KMnO_4$ in W. unter Eiskühlung liefert das Lacton (II.). — *Propanal-2-methyl.* Günstiger als die Darst. durch Oxydation von Isobutylalkohol mit $K_2Cr_2O_7$, die nur 35% höchstens liefert, ist die durch Überleiten der Dämpfe im CO_2 -Strom durch ein dunkelrot glühendes Glasrohr über Messingspäne (vgl. IPATIEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1047; C. 1902. I. 972). Ausbeute so über 50% an Paraldehyd. Das Verf. eignet sich auch für die Darst. anderer Aldehyde. — *Penten-2-olid-1,4-methyl-4-methylsäure-äthylester-2*, $C_9H_{12}O_4$ (I.), bei allmählichem Eintragen von frisch entpolymerisiertem Bromisobutyraldehyd (FRANKE, Monatshefte f. Chemie 21. 210; C. 1900. I. 1202) in eine alkoh. Lsg. von Na-Malonester. Öl, Kp_{75} 177—178° erstarrt zu glasklaren Krystallen, wl. in W., ll. in A. Aus Bzn. F. 68°. — *Säure*, $C_7H_8O_4$, beim Verseifen mit n. Lauge auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von n. HCl ausgeäthert.



F. 127°. Keine Zers. bei 180°. Addiert Br in der Kälte nicht. — *Lacton der Pentantriol-2,3,4-säuremethyl-4* (γ -Dimethylerythronsäure), $C_9H_{10}O_4$ (II.), aus (I.) oder der Säure durch Oxydation in neutraler Lsg. Fl. direkt ausgeäthert. Weiße, krystallin. Verb. aus Bzn. F. 97°, l. in W., von neutraler Rk. — Einw. von *Propanal-2-methyl-2-brom auf Na-Acetestigester* in alkoh. Lsg. liefert bei Vakuumdest. eine Fraktion, $Kp.$ 135—140°, Zus. $C_{10}H_{16}O_4$. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. II b. 7—12. Monatshefte f. Chemie 43. 56—60. 12/7. [9/2.] 1922. Wien, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

P. A. Levene, *Reduktion von Benzyliden-1-äthyl-2-diazogluconat.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 53. 449; C. 1922. III. 961.) Red. mit Al-Amalgam lieferte *Benzyliden-äthylchitosaminat* und *5,6-Benzyliden-1-äthyl-2-desoxygluconat* (mannonat):



Das letzte ist identisch mit dem früher durch Red. von 5,6-Benzyliden-1-äthyl-2,3-anhydromannonat erhaltenen Red. von 5,6-Benzyliden-1-amino-2,3-anhydrogluconat mit Al-Amalgam gelang nicht. (Journ. Biol. Chem. 54. 809—13. Dez. [28/10.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

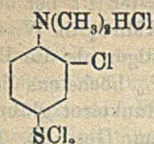
SPIEGEL.

P. A. Levene und **G. M. Meyer**, *Über Diacetonglucose.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 53. 431; C. 1922. III. 959.) Die Konst. der Diacetonglucose als 1,2,5,6-Deriv. nach MACDONALD (Journ. Chem. Soc. London 103. 1896; C. 1914. I. 344) wird endgültig erwiesen durch Oxydation der daraus mit $(CH_2)_2SO_4$ erhaltenen *Methylglucose* (F. 158°, $[\alpha]_D^{20} = +57^\circ$) mit 50%ig. HNO_3 bei Zimmer-

temp. zu *1,4-Anhydro-3-methylzuckersäure* (Formel nebenst., Sintern 190°, F. 206 bis 207°, $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$). (Journ. Biol. Chem. 54. 805—7. Dez. [30/10.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

Georg Sachs und **Ludwig Leopold**, *Die Chlorierung des p-Joddimethylanilins.* Einw. von Cl in trockenem Chlf. oder Eg. auf p Joddimethylanilin liefert das *Chlor-*



hydrat des *o*-Chlor-*p*-jodidchloriddimethylanilins, $C_6H_{10}NCl_4J$ (siehe nebenstehende Formel), zers. sich bei $78-85^\circ$, wird an der Luft schmierig, in Ggw. von Feuchtigkeit rotbraun, im geschlossenen Gefäß mehrere Tage haltbar. K. unl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe., Eg. und Essigester, beim Erwärmen zers. Gibt unter W. oder KOH ein rotbraunes Öl, das durch Zers. der primär gebildeten Jodosverb. entstanden

sein muß, da keine B. von Sauerstoffsäuren des Cl und nur Spuren J sich bilden. Darst. durch Einw. von J auf *o*-Chlordimethylanilin gelingt nicht (vgl. DAINS, VAUGHAN und JANNY, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 930; C. 1918. II. 715).

o-Chlor-*p*-joddimethylanilinchlorhydrat, $C_6H_{10}NCl_2J$, aus (I.) in Chlf. mit H_2S unter Kühlung. Aus Aceton weiße Krystalle, F. 98° , etwas S-haltig. Es entstand auch durch Selbstzers. eines unbeständigen Jodichlorids, vermutlich $JCl_2C_6H_4N(CH_3)_2 \cdot HCl$, das sofort als gelber Nd. einmal beim Chlorieren von *p*-Joddimethylanilin in Ä. bei -14° ausfiel und sich nach dem Absaugen explosionsartig unter HCl-Entw. zers. — *o*-Chlor-*p*-joddimethylanilin, C_6H_9NClJ , Kp. $276-278^\circ$ (teilweise Zers.) Kp. $159-161^\circ$. Red. mit Zinkstaub u. HCl liefert *o*-Chlordimethylanilin (HEIDELBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 149). (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. II b. 1-5. Monatshefte f. Chemie 43. 49-53. 12/7. [9/2.] 1922. Wien, II. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Angelo Angeli, Über die Diazoverbindungen. Ausführliche Polemik gegen HANTZSCH und REDDELIEN, denen Vf. namentlich vorwirft, in ihrem Buch „Die Diazoverbindungen“ (Berlin 1921, SPRINGER) die Arbeiten anderer Autoren, insbesondere diejenigen ANGELIS, nicht genügend berücksichtigt zu haben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 283-98. [23/4.*] 1922.) POSNER.

Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer, Einige Molekulargewichtsbestimmungen in der Arsinsäurereihe. Der Dissoziationsgrad γ der untersuchten Arsinsäuren wurde bestimmt nach der Formel: $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v} = K$, woraus folgt:

$$\gamma = -\frac{Kv}{2} \pm \sqrt{Kv + \left(\frac{Kv}{2}\right)^2} \quad (\text{Druckfehler im Original}).$$

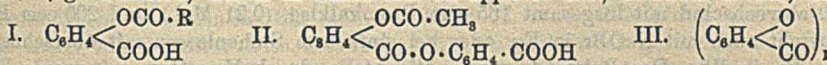
Praktisch genügt die Formel: $\gamma = -\frac{Kv}{2} + \sqrt{Kv}$, worin v die Anzahl der Liter, in denen 1 Mol. gel. ist, und K die Dissoziationskonstante bedeutet. Hieraus wird der VAN'T HOFFSche Faktor i berechnet: $\gamma = \frac{i-1}{z-1}$ (z = Zahl der Spaltungsteilchen), und mittels desselben das experimentell gefundene Mol.-Gew. auf das zu ermittelnde Mol.-Gew. korrigiert. Die in einer Tabelle veröffentlichten Ergebnisse zeigen einfaches Mol.-Gew. bei: *Arsanilsäure*, *o*-Toluidinarsinsäure, *Resorcinarsinsäure*, *3-Nitro-4-aminophenylarsinsäure*, *3-Nitro-4-oxypheylarsinsäure*, *3-Nitrophenylarsinsäure* und *p*-Phenylendiamsinsäure. Bei *o*-Phenylendiamsinsäure scheint Polymerisation bis zum doppelten Mol.-Gew. vorzuliegen. Zur Strukturformel der *Arsanilsäure*, die sich völlig einbas. verhält, schlagen Vf. vor, sie statt $(C_6H_4NH_2 \cdot AsO_3)H$, besser mit innerer Salzbildung zu schreiben: $(C_6H_4(NH_2) \cdot O \cdot AsO \cdot O)H$. Dasselbe gilt für *o*-Toluidinarsinsäure, *p*-Dimethylaminophenylarsinsäure und *o*-Phenylendiamsinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 174-76. 10/1. 1923. [20/11. 1922.] Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chem. d. Univ.) HABERLAND.

H. van Erp, Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate. I. Mitteilung. *Nitrophenetole* und *Nitroanisole*. Die Darst. genannter Präparate gelingt leicht nach der Methode von KOLBE-WILLGERODT u. FERKO (Journ. f. prakt. Ch.

[2] 28. 62. 33. 152) aus Kaliumnitrophenolaten und Kaliumalkylsulfaten in offenen Gefäßen, wenn statt A. Glycerin als Lösungsm. benutzt wird.

Experimentelles. *Nitro-4-phenetol*, $C_8H_9O_3N$, aus 6 g Glycerin (entwässert), 17,7 g Nitrophenolkalium und 20,5 g Kaliumäthylsulfat bei 180–200° im Paraffinbad unter Rückfluß. Aus A. weiße Krystalle, F. 58° (korr.). — *Nitro-2-phenetol*, $C_8H_9O_3N$, analog vorigem, Kp.₁₀ 138,4°, hellgelbe Fl., D₁₅ 1,1903; Kp.₉ 134,2°; Kp.₈ 136°; Kp.₁₁ 142,8°; Kp.₁₆ 149,3°; n_D¹⁵ = 1,5151; n_D²⁰ = 1,5425; n_D²⁵ = 1,5400; n_D³⁰ = 1,5375; Kp._{761,5} 275–275,4°, F. 2°. — *Dinitro-2,4-phenetol*, $C_8H_8O_4N_2$, aus Eg. mit W. gefällt weiße Nadelchen, F. 85° (korr.); *Nitro-4-anisol*, $C_7H_7O_3N$, F. 52° (korr.). — Den Kp. des *Methylsulfats*, $C_2H_6O_4S$ (techn. KAHLBAUM), fand Vf. entgegen den Literaturangaben (ULLMANN, Organ.-chem. Prakt. Leipzig 1908, S. 159 und WALDEN, Ztschr. f. physik. Ch. 70. 569; C. 1910. I. 1323) bei 15 mm zu 76°; D₁₅ 1,3348. — *Kaliummethylsulfat* krystallisiert wasserfrei und ist nicht zerfälllich, wie BEILSTEIN (4. Aufl. I, 283) angibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 217–21. 10/1. 1923. [23/11. 1922.] Haarlem.) HABERLAND.

V. Paolini und S. Scelba, *Untersuchungen über Polysalicylide*. Vf. haben gefunden, daß alle untersuchten *Acylsalicylsäuren* (I), auch *Acetyldiposal* (II) (vgl. D. R. P. 211403. 214044; C. 1909. II. 319. 1285), ebenso wie *Acetylsalicylsäure* (vgl. PAOLINI, Giorn. di Chim. ind. ed appl. 3. 403; C. 1922. I. 125) beim

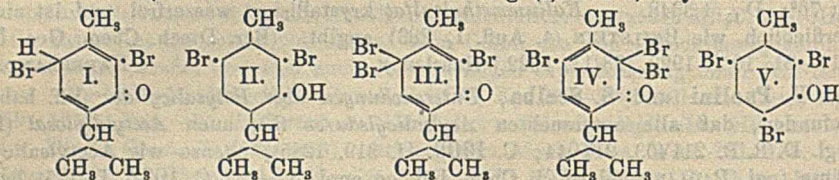


Erhitzen für sich die Acylgruppe als Säure abspalten u. *polymolekulare Salicylide* (III) liefern. Es handelt sich um Gemische verschiedener Polymeren, die nicht getrennt werden konnten, mit KOH alle Salicylsäure liefern u. aus 6–10 Salicylidkomplexen bestehen. — *Benzoylsalicylsäure* (I., R = C_6H_5), Nadeln aus 50%ig. Eg., F. 133°. — *Propionylsalicylsäure*, Blättchen aus Bzn., F. 95°. — *n-Butyrylsalicylsäure*, Blättchen aus Bzn., F. 85°. — *Acetyldiposal* (II.). Nadeln aus Essigester, F. 161–162°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 378–80. [7/5.*] 1922. Rom, Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

V. Paolini, *Isomere Amyrole*. Der von v. SODEN u. ROJAHN (Pharm. Ztg. 45. 878; C. 1900. II. 1274) aus dem westind. Sandelholzöl (*Amyris balsamifera* L.) isolierte Terpenalkohol *Amyrol*, $C_{15}H_{26}OH$, ist noch nicht in opt. reiner Form dargestellt worden. Vf. hat durch Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Na- oder K-Verb. des Alkohols in Bzn. in der Kälte den sauren *Phthalsäureester* und durch Umkrystallisieren erst des Strychninsalzes und dann des aus den Mutterlauge gewonnenen Ag-Salzes die opt. Antipoden getrennt. Das als Ausgangsmaterial benutzte *Amyrol* zeigte folgende Daten: Kp.₁₆ 170°, D₁₅ 0,981, $\alpha_D = +29^\circ 30'$. Nach der Fraktionierung wurden die höher sd. Anteile, $\alpha_D = +36^\circ 00'$, verarbeitet. *Saures d,l-Amyrolphthalat*, sirupartige M. — *d-Amyrolstrychninphthalat*, $C_6H_4(COOC_{15}H_{25})(COOH, C_{21}H_{42}O_8N_2)$, Nadeln aus Essigester, F. 201°, $[\alpha]_D = +18^\circ 26'$ (6,3792 g in 100 ccm Chf.). — *Saures d-Amyrolphthalat*, sirupartige M. — *d-Amyrol*, angenehm riechendes Öl, Kp. 302°, $[\alpha]_D = +74^\circ 16'$. — *l-Amyrolsilberphthalat*, Krystalle aus A., F. 145°. — *Saures l-Amyrolphthalat*, Öl. — *l-Amyrol*, Kp. 295°, $[\alpha]_D = -1^\circ 59'$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 374–77. [7/5.*] 1922. Rom, Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hans Jost und Friedrich Richter, *Über einige Bromderivate des Thymols*. Nach DANNENBERG (Monatshefte f. Chemie 24. 67; C. 1903. I. 766) soll Thymol durch Behandlung mit 2 Mol. Br in Eg. oder mit Bromkalk in alkaliunl. *Dibromthymolketobromid* (I.) übergehen, das sich durch bloße Dest. in *2,4-Dibromthymol* (II.) überführen ließ. Es wurde jedoch gefunden, daß bei der Einw. von 2 Mol. Br auf Thymol primär *2,4-Dibromthymol*, durch überschüssiges Brom *Tribromp-*

menthadienon (III. oder IV.) entsteht. Das letztere reagiert nun mit Alkalien unter Abscheidung eines sehr voluminösen Prod., das schon in relativ geringer Menge die Alkaliunlöslichkeit des Prod. der Einw. von 2 Mol. Br auf Thymol vortäuscht. Das Dibromthymolketobromid von DANNENBERG ist daher aus der Literatur zu streichen. — *2,4-Dibromthymol* (II). Das Rohprod. der Bromierung ist in 1%_{ig}. NaOH glatt l., wenn man etwas weniger als 2 Mol. Br anwendet. Farbloses Öl, erstarrt in Ä. + CO₂ zu einer glasartigen M., die beim langsamen Auftauen kristallin wird; mit den so gewonnenen Impfkristallen erhält man bei Winterkälte lange Prismen. F. +3,5–4°; Kp.₁₆ 160–161° (korr.); Kp.₃₅ 175° (korr.); D.¹³₁₈ 1,6631; D.^{14,5}_{14,5} 1,6618; D.^{17,4}_{17,4} 1,6588. — *Benzoat*, C₁₇H₁₆O₂Br₂. Mit Benzoylchlorid + POCl₃ bei 170–180°. Nadeln aus A., F. 89–90° (DANNENBERG 80–81°). — *Tribrom-p-menthadienon* (III. oder IV.). Man versetzt 12 g (0,08 Mol.) Thymol in 200 ccm

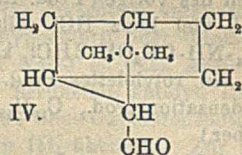
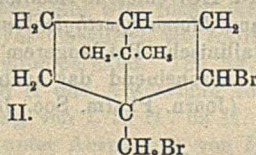
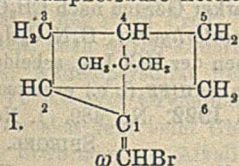


Eg. abwechselnd mit insgesamt 165 ccm Bromkalklsg. (0,21 Mol.) und 200 ccm Eg. Entsteht auch mit NaOBr in Eg. oder bei einfachem Stehenlassen mit überschüssigem Br in Eg. Das Rohprod. wird nötigenfalls durch Verreiben mit wenig Eg. zum Erstarren gebracht. Tiefgelbe Platten aus PAe. Bei Zimmertemp. aus verd. Eg. oder verd. A. unzers. umkristallisierbar. F. 59–60° nach Sintern bei 55°; Zers. 130°; sll. in organ. Mitteln, unl. in Alkalien. Wahrscheinlich ident. mit einer gelben, als alkalil. beschriebenen Verb. von DANNENBERG (F. 50–51°, Br 60, bzw. 64%). Zers. sich beim Aufbewahren. Scheidet aus KJ 2 Atome J aus. Bei der Red. mit SnCl₂ in Eg.-HCl entsteht Dibromthymol, F. des Benzoats 89–90°. Liefert bei vorsichtigem Verreiben mit konz. H₂SO₄ bei 0° unter schwacher Br-Entw. an Stelle des erwarteten Tribromthymols *2,4,6-Tribrom-m-kresol*, C₇H₆OBr₃ (V.). Seidenartige Nadeln aus PAe., F. 76–79°, Misch-F. 78–80°. — Durch Schütteln von rohem, öligem Tribrommenthadienon in CCl₄ mit 4%_{ig}. KOH, Umfällen des schaumigen Reaktionsprod. aus Ä. mit A. und Verreiben mit Eg. entsteht ein braunes, amorphes Prod. der ungefähren Zus. C₁₀H₁₄O₂Br₂. Bräunt sich oberhalb 200°, F. 220–230° (Zers.). Unl. in A. u. Eg., sll. in Ä. u. CCl₄. Δ der 2,5%_{ig}. Bzl.-Lsg. 0,03°. Vielleicht ident. mit dem *Dibromdithymol* von COUSIN (Journ. Pharm. et Chim. [6] 16. 381; C. 1902. II. 1504). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 119 bis 123. 10/1. 1923. [24/10. 1922.] Berlin, Lab. des Hofmannhauses.) RICHTER.

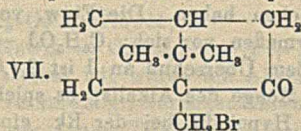
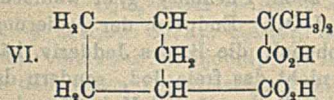
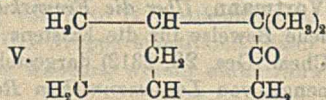
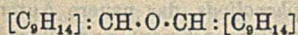
A. Haller und R. Lucas, *Untersuchung der Absorption einer Reihe von Campherderivaten im Ultraviolett*. Untersucht wurden $\frac{4}{3}$ -n. $\times 10^{-7}$ alkoh. Lsgg. in Schichtdicken von 2–61 mm mittels eines FÉRY'Schen Quarzspektrographen; als Lichtquelle diente ein kondensierter Fe-Funken. Während *Benzalcampher*, *Anisalcampher*, *Piperonalcampher*, *m-Oxybenzalcampher*, *m-Methoxybenzalcampher*, *p-Tolylicampher* u. *m-Tolylicampher* zwischen 2900 u. 3500 Å. eine starke Absorptionsbande aufweisen, zeigen *Benzylcampher* u. *Anisylcampher* keine Bande. Substitution im Bzl.-Kern verschiebt das Maximum der Absorption nach Rot. Ersatz von Oxy- durch Methoxygruppen beeinflusst die Absorption nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 45–49. 8/1. 1923. [4/12.* 1922].) RICHTER.

P. Lipp, *Die Bromierung des Camphens; der Dicumphenyläther und ein ringhomologes Camphenilon*. Die seinerseit (LIEBIG'S Ann. 399. 243; C. 1913. II. 1973) vom Vf. aufgestellte Formel des ω -Bromcamphens (I.) ist inzwischen von LANGLOIS (Ann. de Chimie [9] 12. 193; C. 1920. I. 672) gestützt worden. Die B. von ω -Brom-

camphen und $\omega,2$ -Dibromcamphen (II.) bei der Bromierung des Camphens wird mit MARSH (Proceedings Chem. Soc. 15. Nr. 33) meist so gedeutet, daß der bei der Entstehung des ω -Bromcamphens in Freiheit gesetzte HBr sich sekundär an dieses anlagert. Die energet. anfechtbare Abspaltung und Wiederanlagerung desselben Mol. HBr läßt sich umgehen, wenn man zunächst Addition des Br an das Camphen annimmt; erfolgt diese in ω schneller als in 1, so kann ein Teil des Camphens sich nach Lsg. der Doppelbindung in die Camphanform umlagern und nun das zweite Br-Atom in 2 oder 6 addieren. Ein anderer Teil würde n. reagieren und unter HBr-Abspaltung die semicycl. Doppelbindung regenerieren. Während ω -Bromcamphen gegen konz. wss. u. alkoh. Kali ganz beständig ist u. auch durch PbO oder Ag₂O nicht verändert oder vollkommen verharzt wird, entsteht beim Kochen mit wasserfreiem KOH *Dicamphenyläther* (III.), der beim Kochen mit 50%ig. H₂SO₄ glatt in 2 Mol. *Camphenylaldehyd* (IV.) zerfällt. Als Nebenprod. entsteht bei der Kalischmelze ein dem Camphenilon sehr ähnliches Keton, C₁₀H₁₆O, das durch KMnO₄ in alkal. Lsg. leicht zu *Camphencamphersäure* (VI.) oxydiert wird u. wohl als ringhomologes Camphenilon (V.) zu betrachten ist. Es bildet vermutlich das Zwischenprod. der *Oxydation von Camphen* zu Camphencamphersäure. Mit Trichloressigsäure liefert Bromcamphen ein *Trichloracetat*, C₁₂H₁₆O₂Cl₃Br, das sich durch Verseifung und Oxydation in β -Bromcampher von ARMSTRONG und LOWRY (Journ. Chem. Soc. London 81. 1462; C. 1902. II. 1466) überführen lassen sollte. Die schon von STÜSSER (Diss. Straßburg 1913) wahrscheinlich gemachte ω -Stellung des Br in dieser Verb. (VII.) ergibt sich daraus, daß sie bei der Oxydation dieselbe Bromcamphersäure liefert, die auch aus $\omega,2$ -Dibromcamphan entsteht.



III.



Versuche. $\omega,2$ -Dibromcamphan (II.). Aus 13,6 g Camphen u. 5,4 ccm Br in 15 g bei 0° gesätt. Eg.-HBr unter Eiskühlung. Ausbeute 67,5% der Theorie. Prismen oder Blättchen von schwachem Cederngeruch aus A., F. 91–91,5°, $[\alpha]_D^{18} = -24,72^\circ$ (in 10%ig. methylalkoh. Lsg.). Geht bei $\frac{1}{2}$ -std. Kochen fast quantitativ in Bromcamphen über. Kann mit überschüssigem Pyridin oder Dimethylanilin kurze Zeit ohne Veränderung gekocht werden, erst sd. Chinolin greift rasch an. — ω -Bromcamphen (I.). Man bromiert 27,2 g Camphen in 20 g Ä. mit 10,8 ccm Br nach LANGLOIS und digeriert nach Entfernung von Ä. und HBr 5 Std. mit 120 g Dimethylanilin bei 180°; das fraktionierte Prod. wird nochmals mit der doppelten bis dreifachen Menge Dimethylanilin behandelt und 2-mal im Vakuum fraktioniert. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kp₉ 89,5–91° (korr.), Kp₇₄₀ 226–228° (korr.), D₄²⁰ 1,285; $n_D^{20} = 1,52865$. — *Dicamphenyläther* (III.). Durch 1-std. Kochen von 15 g ω -Bromcamphen mit 18 g KOH. Fast farbloses, glycerinartiges Öl, Kp_{9,5} 182° (korr.). Geruch schwach, geraniumartig. $[\alpha]_D^{19,5} = -9,19^\circ$. Addiert ca. 4 Br in

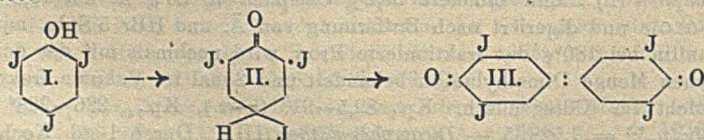
Chlf., spaltet aber mindestens 1 HBr wieder ab. Bei der Oxydation mit alkal. KMnO_4 entstehen keine faßbaren Oxydationsprodd. Mit CrO_3 in Eg. entsteht ein unbekanntes Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ [Semicarbazon $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_2$, F. 226–228° (korr.)]. Dicumphenyläther wird durch Na in Xylol bei Luftabschluß nicht wesentlich angegriffen. Bei der Hydrierung nach FOKIN-WILLSTÄTTER reagiert nur ein kleiner Teil unter Spaltung des Moleküls, der Rest bleibt unangegriffen. Beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 erhält man neben geringen Mengen der Camphenilansäuren *Camphenilanaldehyd* (IV.), Kp_{14} 92–97°. Semicarbazon. Matte Blättchen aus CH_3OH , Zers. bei 193° (korr.). — *R-Homocamphenilon* (V.). Besitzt, aus dem Semicarbazon isoliert, zähe, paraffinartige Konsistenz, gleicht im Geruch u. Aussehen vollkommen dem Camphenilon. F. 38–40°; Kp_{14} ca. 85° (korr.). Bei Oxydation mit alkal. KMnO_4 bei Wasserbadtemp. entsteht *Camphencamphersäure* (VI.), F. 136 bis 138° (korr.). — *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_2$. Prismen aus verd. A., F. ca. 235° (Zers.). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 50–64. Nov. [7/8.] 1922. Aachen, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

Heisaburo Kondo und Suezō Ishida, Kondensation von Benzidin mit Form-aldehyd. 10 g Benzidin in 200 ccm absol. A. mit 30 ccm 35%ig. Lsg. von CH_2O versetzt, Nd. nach 1½ std. Erwärmen auf 60–70° abfiltriert, mit h. A. gewaschen. Grauweißes, amorphes Pulver, swl. in W. und A., ll. in HCl, bei Trocknen bei 70–80° keine Gewichtskonstanz, exsiccator-trocken Zus. für *Dioxy-methylenbenzidin*, $(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2$, stimmend; Sintern gegen 260°, F. 271–272°, nicht identisch mit dem Dimethylenbenzidin von SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1936). — Bei Lösen des vorigen Prod. in verd. HCl entsteht ziemlich starker Geruch nach CH_2O ; durch viel konz. HCl fällt dann *Monooxy-methylenbenzidinchlorhydrat*, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{HCl}$, krystallinisch. Bei längerem Stehen der HCl-Lsg. scheidet sich ein rotviolett. Prod. ab, anscheinend das auch von SCHIFF (l. c.) erhaltene Kondensationsprod., $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2$. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 489. 1. November.)

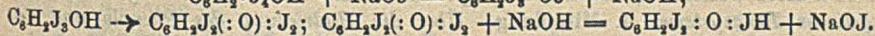
SPIEGEL.

G. Vortmann, Über die Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösung. Vf. bringt neue Beweise für die Existenz des von VORTMANN und J. MESSINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2312) dargestellten *Dijodphenoljods*, das neuere Autoren für ein Gemenge von *Lautemannschem Rot* (*Tetrojoddiphenochinon*) und *Trijodphenol* angesprochen haben. Die Einw. von J auf alkal. Phenollsg. geht wahrscheinlich folgendermaßen vor sich: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OJ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \cdot \text{OH}$. Endprod. der Jodierung auch bei großem Überschuß an J ist 2,4,6-Trijodphenol; die B. des Jodderiv. hängt ab von der Menge des Alkalis, es spielt daher nicht das freie Jod, sondern das sich bildende Hypojodit bei der Rk. eine wichtige Rolle. Aus 1 Mol. Phenol, 3 Mol. NaOH und J bildet sich Trijodphenol, das aus der Reaktionslsg. durch baldiges Ansäuern gefällt werden kann als weißer Nd. Wird die Lsg. aber nicht angesäuert, sondern von Zeit zu Zeit geschüttelt, so geht der weiße Nd. bald in einen dunkelbraunen, amorphen, in Alkali unl. Körper über, dessen Zus. je nach Dauer der Einw. der Hypojoditlsg. und Temp. variiert. Das s. Trijodphenol geht dabei zunächst über in das tautomere *Dijodphenoljod* und dieses allmählich in LAUTEMANN-sches Rot:



Nur wenn bei Überschuß von J und Alkali in der Wärme jodiert wird, entsteht direkt LAUTEMANN-sches Rot, bei gewöhnl. Temp. geht nach langem Stehen

nur die Hälfte von I. in III. über. Wird bei der Jodierung mit großem Überschuß an Alkali gearbeitet, so daß alles J gebunden und noch freies Alkali vorhanden ist, so läßt sich stets nur ein *Dijodphenol*, weiß, F. 68°, isolieren. — Der oben erwähnte dunkelbraune amorphe Körper, der aus dem Trijodphenol (I.) entsteht, ist *Dijodphenoljod* (II.), das auch in völlig trockenem Zustand ständig J abgibt; im Gegensatz zu III. ist II. in Aceton mit gelbbrauner Farbe l. und kann hieraus durch W. als unregelmäßig geformte violettbraune Schuppen wieder ausgefällt werden. Eine Acetonlsg. dieser Schuppen, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. versetzt, wird nicht sofort entfärbt, sondern rot nach mehrstd. Stehen unter Abscheidung von III., während das Verh. eines Gemisches von I. und III. hiervon und auch in bezug auf die Farbe ganz anders ist. Aus Acetonlsg. gefälltes II. ist u. Mk. rein violett gefärbt, unl. in W., wl. in CH_3OH und A. mit brauner Farbe, beim Erwärmen Zers. unter B. von III, l. in Chlf. und Bzl. mit roter Farbe, F. 122°. Verd. Lsg. in Aceton färbt sich mit wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. violett, hieraus nach mehrstd. Stehen B. von III. unter Entfärbung. — Die B. des LAUTEMANNschen Rots (III) geht nach der Gleichung vor sich: $2\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{OH} = 2\text{HJ} + \text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2 : \text{O}$. Die von KÄMMERER und BENZINGER angegebene Vorschrift zur Darst. von III. enthält zu wenig Jod, auf 10 g Phenol sind mindestens 81 g J erforderlich, dazu noch ein Überschuß an J, da I. sich bei Erwärmen der nur alkal. Lsg. nicht verändert; bei genannter Vorschrift erhält man aus dem Filtrat des roten Nd. beim Ansäuern noch einen weißen Nd., F. 110°. Das Hypojodit, das im Überschuß angewandt wird bei der Darst. von III., wirkt katalyt., Trijodphenol mit Na_2CO_3 -Lsg. gekocht, zeigt nur am Rande, wo Trijodphenolnatrium sich infolge Luftyoxidation abscheiden kann, B. des roten Prod. Trijodphenol wird nicht nur durch Hypojodit verändert, sondern auch durch andere Oxydationsmittel, wie Natriumhypochlorit oder -bromit, H_2O_2 , Kaliumpersulfat und Kaliumperjodat. Die Rk. mit NaOJ ist nach Ansicht des Vf. eine auf Oxydation von H und Abspaltung von J beruhende katalyt. Rk., die vor sich geht beim Übergang von I. in II, da II. schon ohne Oxydationsmittel beim Erwärmen mit Alkalilsg. unter Abspaltung von HJ in III. übergeht. Zur B. von III. aus I. müßte daher erst der Übergang von I. in II. stattfinden, und zwar so, daß das Jodatomb von NaOJ den H in der OH-Gruppe substituiert, dann unter B. eines Ketojodids in p-Stellung zur CO-Gruppe wandert, worauf durch Einw. von NaOH wieder NaOJ gebildet wird:

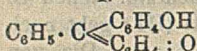


Auf das vermutete Ketojodid, das leicht zersetzbar ist, würde die Abspaltung von J aus dem rohen Dijodphenoljod, als damit verunreinigt, zurückzuführen sein. Besondere Verss. haben auch eine geringe B. von J und Trijodphenol beim Erwärmen von rohem II. ergeben. — Bei der Oxydation von 2 Mol. Trijodphenol mit 1 Mol. Kaliumpersulfat entsteht in der Kälte ebenfalls ein schwarzbrauner Nd. neben III. — Bei der Red. von III. mit Eg. und SnCl_2 in stark salzsaurer Lsg. entsteht ein weißer Körper, unl. in W. und A., wl. in Bzl. und Chlf., ll. in CS_2 , der durch Oxydationsmittel in saurer Lsg. wieder in den roten Körper verwandelt wird. Dasselbe Reduktionsprod. entsteht auch bei Schütteln einer CS_2 -Lsg. von III. mit Zn-Staub. Auf Grund der J-Best. hält Vf. den weißen Körper für ein *hydriertes Prod. von III. mit 4H.* — Sd. 10%ig. NaOH wandelt III. in einen amorphen, lederfarbigen, unl. Körper um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 234–46. 10/1. 1923. [16/11. 1922.] Wien, Analyt. Lab. d. Techn. Hochschule.) HABERLAND.

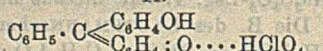
Richard Meyer und Willy Gerloff, *Zur Kenntnis des Benzaurins*. Vf. bringen neue Beiträge zu der bereits früher von MEYER und FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 70; C. 1913. I. 810) geäußerten Ansicht, daß das *Benzaurin* als ein *p-Oxyfuchson* (I.) aufzufassen ist. Die Reindarst. des Benzaurins über das

Diacetat und Dibenzoat ergab keinen genügend reinen Farbstoff; erst die Zers. des von PFEIFFER (LIEBIGS Ann. 412. 331; C. 1913. I. 189) dargestellten *Perchlorats des Benzaurins* ergab ein genügend reines, leuchtend rotes Prod., dessen Analyse die von DOEBNER (LIEBIGS Ann. 257. 70) festgestellte Zus. bestätigte. In Analogie mit der PFEIFFERSCHEN Formulierung des Perchlorats (II.) fassen Vff. das Benzaurin als Molekularverb. des p-Oxyfuchsons mit H_2O auf (III.); gestützt wurde diese Ansicht durch gelungene Darst. einer gefärbten Verb. des Benzaurins mit HCl u. durch Abspaltung von $W.$ aus Benzaurin, wobei die Analyse des Rückstandes zur Formel des p-Oxyfuchsons stimmte. Das Verh. des Benzaurins in A. und Eg. in Bezug auf Farbe der Lsg. läßt sich auf Wasserabspaltung durch das Lösungsm. zurückführen; diese Abspaltung findet bei der Eg.-Lsg. schon in der Kälte statt. — Bei der Darst. des Benzaurins nach den Angaben von DOEBNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1467) konnten Vff. als Nebenprod. *p-Oxybenzophenon* nachweisen.

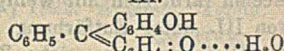
I.



II.



III.



Experimentelles. *p-Oxybenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_2$. Als in Natriumbisulfit nicht l. Rückstand aus dem Reaktionsprod. von 1 Mol. Benzotrichlorid u. 2 Mol. Phenol erhalten, aus verd. A. gelbliche Blättchen, F. 132—133°, ll. in Ä. und Aceton, l. in A., Bzl., Eg. u. Nitrobenzol, unl. in Bzn. — *p,p'-Dioxytriphenylmethan*, durch Red. von Benzaurin oder nach RUSSANOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1944) aus C_6H_5CHO und C_6H_5OH ; aus A. Nadeln, F. 161°. *Diacetat*, F. 115°. Hieraus dargestelltes *Benzaurin* hat eine dunklere, weniger reine Farbe als das aus Benzotrichlorid und Phenol gewonnene. — *Benzaurindiacetat*, $C_{10}H_{14}O_3(C_2H_5O)_2$, aus Benzaurin u. Essigsäureanhydrid unter Rückfluß oder bei gewöhnl. Temp. durch Zusatz von Na-Acetat, F. 119°. — *Benzaurindibenzoat*, $C_{19}H_{14}O_3(C_7H_5O)_2$, aus Aceton Nadeln, F. 183—184°, ll. in Aceton, l. in Ä., A., Bzl., Eg., Nitrobenzol; unl. in Bzn. — Aus *Benzaurinperchlorat*, rotgelbe, grünschillernde Nadeln, F. 246—247°, in $NaOH$ mit verd. H_2SO_4 fällt *Benzaurin*, $C_{19}H_{16}O_8$, aus; dieses wird beim Erhitzen im U-Rohr im Ölbad bei 110—120° gespalten in $C_{19}H_{14}O_2 + H_2O$. — *Benzaurinchlorhydrat*, $C_{19}H_{14}O_2 + HCl$ aus Benzaurin in Eg. durch Versetzen mit rauchender HCl , dunkelrote Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 98—104. 10/1. 1923. [10/11. 1922.] Braunschweig, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) HABERLAND.

Walter Schrauth, Wilhelm Wege und Fritz Danner, *Über hydrierte polycyclische Ringsysteme. I. Mitteilung. Über die Hydrierung des Phenols und die hierbei entstehenden Nebenprodukte.* SABATIER und SENDERENS (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1025; C. 1904. I. 279) sowie SKITA und RITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 668; C. 1911. I. 1208) haben durch Hydrierung von Phenoldampf mit Ni Cyclohexanol mit 5—10% Cyclohexanon neben unverändertem Phenol und kleinen Mengen Cyclohexan, Tetrahydrobenzol und Benzol in einem bestimmten Gleichgewicht erhalten. IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1286; C. 1907. I. 1721) hat fl. Phenol bei Ggw. von Ni_2O_3 unter hohem Druck hydriert und ebenfalls Cyclohexanol erhalten, aber keine Nebenprod. erwähnt. Vff. haben die Druckhydrierung unter gemäßigten Bedingungen ausgeführt, um festzustellen, ob sich auch dabei ein Gleichgewichtszustand herausbildet. Als Hauptprod. entsteht auch hier *Cyclohexanol*, außerdem *Cyclohexanon* (9—14%), auch dann, wenn die Hydrierung übertrieben lange fortgesetzt wird. Leichtsd. KW-stoffe bilden sich nicht, wohl aber ein sehr hoch sd. öliges Nebenprod., dessen Menge mit der Dauer der Hydrierung zunimmt und als durch Kondensation des Cyclohexanols oder wahrscheinlicher des Cyclohexanons entstanden gedacht werden muß. Es stellt ein Gemisch di- und tricycl., gesätt. und ungesätt. Ketone und Alkohole vor.

Verss. Anfangs arbeiteten Vff., wie es SCHROETER (LIEBIGS Ann. 426. 1;

C. 1922. I. 556) für die Naphthalinhydrierung beschrieben hat, mit Cu-Ni-Gemisch als Katalysator (vgl. IPATIEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3387; C. 1911. I. 220; AGFA, D.R.P. 298 541; C. 1921. II. 559). Die Hydrierung von 500 g Phenol dauerte ca. 1½ Stdn., geht also bedeutend schneller als die von Phenoldampf. Da es vuff. auf die Nebenprodd. ankam, haben sie den Prozeß mit 1000 kg Phenol im Großbetrieb vornehmen lassen und 63 kg Nebenprodd. gewonnen. Durch ENGLER-Dest. fraktioniert, dickfl. Öle, die KMnO_4 entfärbten. Die Fraktionen von 270—280°, vereinigt, schieden bei längerem Stehen in der Kälte Krystalle ab, F. 34—35° aus Bzn., ident. mit *o*-Cyclohexenylcyclohexanol, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\cdot\text{OH}$ (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 381. 97; C. 1911. II. 1799). Die Gesamtfraktion, in Hexahydrotoluol nachhydriert, lieferte *o*-Cyclohexenylcyclohexanol, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\cdot\text{OH}$ (vgl. WALLACH, l. c.; GUERBET, C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1156; C. 1913. I. 409), dieses in bekannter Rk. Cyclohexenylcyclohexen, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, und dieses endlich durch Hydrierung Cyclohexenylcyclohexan, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, Kp. 234 bis 236°. — 1,3-Dicyclohexenyl-2-cyclohexanon, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$. Die über 280° sd. Fraktionen erstarrten zu Krystallen, die mit A. gewaschen und aus Hexahydrotoluol umkrystallisiert wurden. Prismen, F. 131—132°, unl. in W., zl. in Bzl., CCl_4 , wl. in k. Essigäther, Tetralin, A., Ä. Gegen KMnO_4 beständig. Ketogruppe nicht nachweisbar (vgl. MANNICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 158; C. 1907. I. 563). Ident. mit dem Hydrierungsprod. von 1,3-Dicyclohexenyl-2-cyclohexanon. — 1,3-Dicyclohexenyl-2-cyclohexanol, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}$. Durch Hydrieren von 500 g der vorigen Verb. in 800 ccm Hexahydrotoluol bei 180—190° (+ Ni). Nadeln aus Hexahydrotoluol, F. 117°, ll. in Ä., CCl_4 , Tetralin, Bzl., wl. in k. A., Bzn., Hexahydrotoluol Beständig gegen KMnO_4 . In der Mutterlauge befindet sich ein Isomeres, viscoses Öl, Kp.₁₇ 220—221°, ll. in allen Lösungsmm. Wandelt sich langsam wieder in das feste Isomere um. Beide geben dieselbe Acetylverb., $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, Nadeln ohne scharfen F., wahrscheinlich Gemisch von cis- und trans-Form. — 1,3-Dicyclohexenyl- Δ^1 -cyclohexen, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$. Aus 200 g des vorigen öligen Alkohols und 150 g ZnCl_2 (200—210°, 4 Stdn.). Öl, Kp.₁₂ 204—207°, D. 0,9525, ll. in Ä., Bzn., Bzl., wl. in A. Entfärbt KMnO_4 . — 1,3-Dicyclohexenylcyclohexan, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$. Durch Hydrieren von 100 g der vorigen Verb. in 100 g Hexahydrotoluol (+ Ni). Erhalten 28 g Krystalle und 65 g Öl. Erstere gaben Nadeln aus A., F. 66—67°, ll. in Ä., Bzl., Essigäther, CCl_4 , Bzn., h. Aceton, wl. in A. Gegen KMnO_4 beständig. Der ölige Anteil hat gleiche Zus. u. Eigenschaften, Kp.₁₂ 192—196°, D. 0,9335. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 260—68. 10/1. 1923. [25/11. 1922.]

LINDENBAUM.

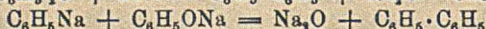
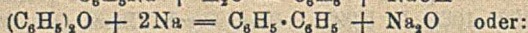
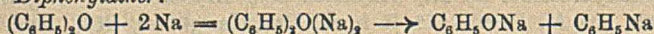
A. Windaus, W. Hüchel und G. Reverej, Über die thermische Zersetzung einiger hydroaromatischer Dicarbonsäuren. Vff. haben die Gültigkeit der BLANCschen Regel (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1356; C. 1907. II. 685), nach welcher Bernstein- und Glutarsäuren innere Anhydride, Adipin- und Pimelinsäuren cycl. Ketone bei der therm. Zers. liefern, bei alicycl. Verb. zu untersuchen begonnen und sich zunächst mit einigen hydroaromat. 1,2-Dicarbonsäuren beschäftigt.

Verss. Hexahydro-*o*-phthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Sowohl die cis- wie die trans-Säure gibt mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid. Das trans-Anhydrid geht durch Dest. in das stabilere cis-Anhydrid über, der Fünfring besitzt in der cis-1,2-Stellung fast keine, in der trans-1,2-Stellung merkliche Spannung. Bei höherer Temp. unter Druck erfolgt Zers. — Hexahydrohomophthalsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Homophthalsäure wurde aus ihrem Nitril (vgl. WISLICHENUS, LIEBIGS Ann. 233. 102) dargestellt und mit Platinschwarz in Eg. hydriert zu einem Gemisch von cis- u. trans-Hexahydroverb., das zwischen 122—140° schm. Mehrfaches Umkrystallisieren aus W. liefert prismat. Krystalle der cis-Säure, F. 146°, zl. in A., Ä., Aceton, Eg., wl. in k. W. Eurch Eindampfen mit Essigsäureanhydrid geht sie in das cis-Anhydrid über, Tafeln aus Ä. + PAe., F. 57°. 2 g Säure, mit 4 ccm konz. HCl im Rohr auf 200° erhitzt, lieferten trans-Säure, Rosetten aus W., F. 157°. trans-Anhydrid, Nadeln

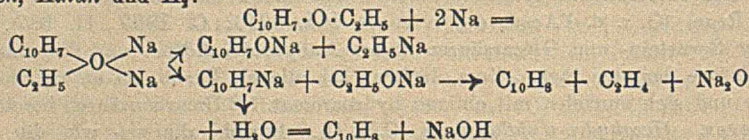
und Spieße aus Ä. + PAe., F. 80–81°. Jedes Anhydrid, für sich auf 240° erhitzt und bei 25 mm dest., gibt ein Gemisch beider Anhydride, nach 12-std. Erhitzen auf 220° erhält man aus beiden dasselbe „Gleichgewichtsanhhydrid“, F. 64–65°, aus 25% cis- u. 75% trans-Form bestehend. Daß die trans-Form hier die beständigere ist, entspricht der Ansicht von MOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 315; C. 1919. III. 38. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 230; C. 1922. I. 1028), nach der ein Sechsring in 1,2-Stellung sowohl in cis wie in trans spannungslos sein kann. — *Hexahydrohydrozimt-o-carbonsäure*, C₁₀H₁₆O₄. Die cis-Form wird durch Oxydation von Δ₁-Dihydronaphthalin (vgl. STRAUS und LEMMEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 239; C. 1913. I. 1027) und katalyt. Hydrierung gewonnen. Prismen und Spieße aus wss. Aceton, F. 103°, wl. in k. W., zl. in A., ll. in Ä., Aceton, Eg. *Dianilid*, F. 159°. Mit HCl im Rohr wird die cis-Säure in die trans-Säure umgelagert, Prismen aus W., F. 143°, wl. in k. W., ll. in Aceton, Ä. Auch durch Dest. geht die cis- in die trans-Säure über. *Dianilid*, F. 212°. Bei 250° verwandelt sich das cis- in das trans-Anilid. Für den Eintritt der BLANCschen Rk. ist Eindampfen mit Essigsäureanhydrid nötig, beide Säuren liefern dasselbe glasige Prod. und bei nachfolgender Dest. das gleiche *Hexahydro-α-hydrindon*, C₉H₁₄O. 13 g cis-Säure wurden mit 27 ccm Essigsäureanhydrid im Luftbad erhitzt, das Hauptprod. ging bei 240–260° über, wurde in äth. Lsg. mit Soda gereinigt und dest. Kp.₇₅₈ 216°. Ausbeute 55%. Öl von pfefferminzartigem Geruch, mit Dampf flüchtig. D.₄²⁰ 0,9982, n_D 1,48117, M_D 39,39. *Semicarbazon*, C₁₀H₁₁ON₃, Nadeln aus A., F. 214–125° (Zers.). *Oxim*, C₉H₁₅ON, Nadeln aus wss. A., F. 78–80°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 91–98. 10/1. 1923. [15/11. 1922.] Göttingen, Chem. Lab. d. Univ.) LINDENBAUM.

Paul Schorigin, *Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium*. Aromat. und fettaromat. Äther werden unter geeigneten Bedingungen durch metall. Na weitgehend zers. Die Rk. tritt bei Äthern mit Kp. über 200° schon beim Erhitzen im offenen Gefäß ein, bei niedrig sd. Äthern ist Erhitzen im Rohr erforderlich. Bei rein fettem Äther wurde hierbei nur Andeutung einer Zers. gefunden. Für den Mechanismus der Rk. gibt Vf. folgende Formeln:

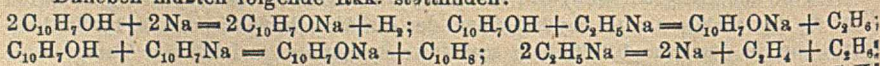
I. Für *Diphenyläther*:



II. *α-Naphtholäthyläther* liefert *Naphthalin*, *α-Naphthol*, pechartige Substanzen, *Äthylen*, *Äthan* und H₂:



Daneben müßten folgende Rkk. stattfinden:



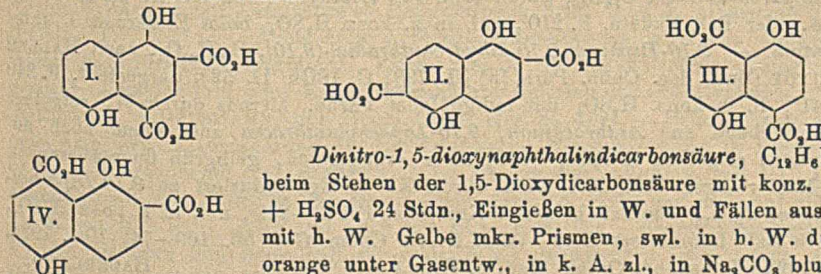
Analog reagiert *β-Naphtholäthyläther* unter B. von *β-Naphthol*, C₁₀H₈, C₂H₄, C₂H₆ und H₂.

III. *Phenetol* liefert *Phenol*, C₂H₄, C₂H₆, H₂, hochsd. Prodd., verkohlte Substanz und wenig A. Intermediäre B. von metallorgan. Verb. ließ sich bei *Diphenyläther* und *Phenetol* nachweisen. Aus den Ergebnissen der Arbeit folgt, daß die Reinigung hochsd. fettaromat. und aromat. Äther durch Dest. mit Na nicht unbedenklich ist, es dürfte sich empfehlen, diese Äther mit Na-Draht 1–2 Stdn. auf 100–120° zu erwärmen, abzugießen und danach zu dest.

Experimentelles. *Diphenyläther* und Na. Rk. tritt beim Erwärmen im offenen Kolben (Rückfluß) bei 180–200° ein. Es wurden erhalten: aus 20 g *Diphenyläther* 2–3 g *Bzl.*, 6–8 g *Phenol*, 0,7 g *Diphenyl*, 2 g pechartige Substanz, 3 g verkohlte Substanz, 0,8 g höhere Phenole (?). Mit *Xylol* als Lösungsm. entstanden nur Spuren von *Phenol*, mit *Diisoamyl* wurde 1 g *Phenol*, mit *Naphthalin* 3,5 g *Bzl.* und 6,5 g *Phenol* erhalten. Durchleiten von trockener Luft führte zu viel verkohlter Substanz neben *Bzl.* und *Phenol*; Durchleiten von CO_2 neben *Bzl.* zu *Salicylsäure*. — α -*Naphtholäthyläther* und Na bei 250–280° liefert die oben genannten Prodd.; analog verläuft die Einw. von Na auf das β -Isomere bei 220–235°. — *Phenol* und Na lieferte beim Erhitzen im Rohr auf 200–265° die erwähnten Prodd. und außerdem beim Durchleiten von CO_2 noch eine geringe Menge einer Fl, Kp. 130–140°, die stark nach *Propionsäure* roch. — *Benzyläthyläther* + Na. Zers. tritt schon ein bei 140°, es entsteht wahrscheinlich *Benzylalkohol*. — *Isoamyläther* + Na im Rohr auf 200–220° (10 Stdn.) und 235–275° (1½ Stdn.) erhitzt liefert neben stark leuchtenden brennbaren Gasen einen voluminösen Nd. und eine farblose Fl, die nach Ansäuern und Wasserdampfdest. nach *Amylalkohol* roch; bei Kp. 130–135° dest. Prod. gab mit CH_3COCl intensiven Birnengeruch, es war also anscheinend eine geringe Menge *Isoamylalkohol* gebildet worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 176–86. 10/1. 1923. [Mai 1922.] Moskau, Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

Franz Hemmelmayr d. Ä., *Zur Kenntnis der aus dem 1,5-Dioxy-naphthalin beim Erhitzen mit Kaliumdicarbonat unter Druck entstehenden Dicarbonsäure* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 38. 84; C. 1917. II. 369.) Von den in Betracht kommenden Formeln I.–IV. ist die gemäß II. zu akzeptieren. I. und IV. sind unwahrscheinlich, weil es auffallend wäre, daß das α -Hydroxyl des einen Ringes anders orientierend auf die Carboxylgruppe wirken sollte als das andere, zudem das 1,6-Dioxy-naphthalin nur eine Monocarbonsäure bei den gleichen Verss. ergeben hat. II. ist wahrscheinlicher wie III., weil auch bei den Naphtholen bei Einw. von CO_2 o-Substitution erfolgt, ferner findet bei der Nitrierung leichte Aufnahme von zwei Nitrogruppen ohne Eliminierung der Carboxyle statt, während bei Vorliegen von III. eine Verdrängung derselben wahrscheinlich wäre. Einw. von Br auf die Dinitrosäure bewirkt Eliminierung beider Carboxyle, aber nur einer Nitrogruppe, vermutlich unter Eintritt der Br-Atome in den gleichen Ring. Kochen der Dinitrosäure mit Essigsäureanhydrid bewirkt Acetylierung unter Abspaltung der Carboxyle, ebenso bei der nicht nitrierten Dicarbonsäure. Nitrierung mit verd. HNO_3 führt zu N-reicheren Verbb.



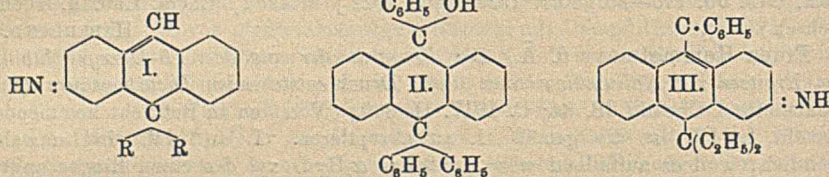
Dinitro-1,5-dioxy-naphthalindicarbonsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}$, beim Stehen der 1,5-Dioxydicarbonsäure mit konz. HNO_3 + H_2SO_4 24 Stdn., Eingießen in W. und Füllen aus h. A. mit h. W. Gelbe mkr. Prismen, swl. in h. W. dunkelorange unter Gasentw., in k. A. zl., in Na_2CO_3 blutrot l. Beim Erhitzen allmählich Dunkelfärbung, dann Verkohlung

ohne F. Bei 1 Stde. Kochen mit W. Abspaltung von 26% CO_2 des theoret. möglichen. — *Ba-Salz*, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ba}$ + $5\text{H}_2\text{O}$, beim Kochen mit BaCO_3 u. W.; mkr. schollenförmige, orangefarbene Kristalle, verzickeln beim Erhitzen, gelegentlich auch dunkelbordeauxrot. Aus der Lsg. des NH_4 -Salzes mit BaCl_2 mit 2½ Mol. W., dunkelrotbraun. — *Dibromid*, $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{NO}_4\text{Br}_2$, aus der Dinitrosäure in A. mit Br unter

lebhafter Gasentw. Beim Eindunsten rotbraune Krusten mit Na_2CO_3 -Lsg. digeriert. Aus h. Eg. mit HCl-haltigem W. gefällt. Zll. in organ. Mitteln. Mit Alkalien gelbrote Färbung, in h. rötlichbraun l. Aus den Lsgg. mit HCl dunkle Flocken. — *Dinitro-1,5-dioxynaphthalinacetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$, aus Dinitro-1,5-dioxynaphthalindicarbonsäure mit sd. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Mit W. dunkelschokoladenfarbene M., in W. und A. auch w. wl.; färbt k. Na_2CO_3 -Lsg. gelb, in h. rot l., zl. in h. Eg., daraus mit h. W. Krystalle, F. 205°. — *1,5-Dioxynaphthalinindiacetat*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus 1,5-Dioxynaphthalindicarbonsäure analog. Aus h. A. Krystalle, F. 158°, im Filtrat die gleiche Verb., unl. in k. kohlen-sauren und kaustischen Alkalien, in h. allmählich unter Dunkelfärbung zl. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 13–17. Monatshefte f. Chemie 43. 61–65. 12/7. [9/2.] 1922. Graz, Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.)

BENARY.

F. Kehrman, Raoul Monnier und Marie Ramm, Über einige Anthracenderivate. Es werden vorläufige Verss. veröffentlicht zur Darst. einer neuen Klasse von *Parachinonimidfarbstoffen* mit dem Chromogen I. Es gelang nicht, aus II. durch Nitrierung, Red. und Abspalten von W. solchen Farbstoff zu erhalten. Dagegen gelang die Darst. einer Base III. durch Red. des nitrirten *10,10-Diäthyl-9-phenyl-9,10-dihydroanthranols* (9), worüber später ausführlich berichtet werden soll.



Experimentelles. *9,10-Triphenyl-9,10-dihydroanthranol* (II.), dargestellt nach HALLER und GUYOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 979; C. 1904. II. 1137), l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — *9-Phenyl-10,10-diäthyl-9,10-dihydroanthranol* (9) aus *10,10-Diäthylanthron* (9) und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$, aus Bzl. Nadeln, F. 111–112°, unl. in W., ll. in Bzl. und Ä. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, grün fluoreszierend, l. in HClO_4 orangefarben, in konz. HNO_3 gelblichrot. Aus A. umkrystallisiert entsteht das *Äthylat*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$. — *10-Phenyl-9,9-diäthyl-9,10-dihydroanthracen*, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, aus der konz. alkoh. Lsg. des Carbinols durch H_2SO_4 u. Fällen mit W. Aus A. Nadeln, F. 135–136°, alkoh. Lsg. fluoresciert stark blau, Krystalle werden von konz. H_2SO_4 angegriffen, wobei Blaufärbung auftritt. — *9,9-Diäthyl-9,10-dihydroanthracen*, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$, durch Red. von Diäthylanthron mit Zn-Staub u. Eg. Aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 210°, unl. in k. konz. H_2SO_4 , beim Erwärmen l. unter Oxydation. — *9,10-Diphenyl-9,10-dihydroanthradiol* (9,10), $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$, nach HALLER u. GUYOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 798; C. 1904. II. 529) dargestellt, F. 240 bis 241°, ll. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, hieraus durch W. rotgelber Nd., bestehend aus *Anthrachinon*, *9,10-Diphenylanthracen* und einem noch unbestimmten rotgelben Körper, bezw. einer orangeroten, gelbgrün fluoreszierenden PAe.-Mutterlange. Das Diol wird durch KJ in Eg. reduziert zu *9,10-Diphenylanthracen*, $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$, aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 242–243°, unl. in k. konz. H_2SO_4 , Lsg. in Bzl. fluoresciert blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 169–74. 10/1. 1923. [Juni 1922.] Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.)

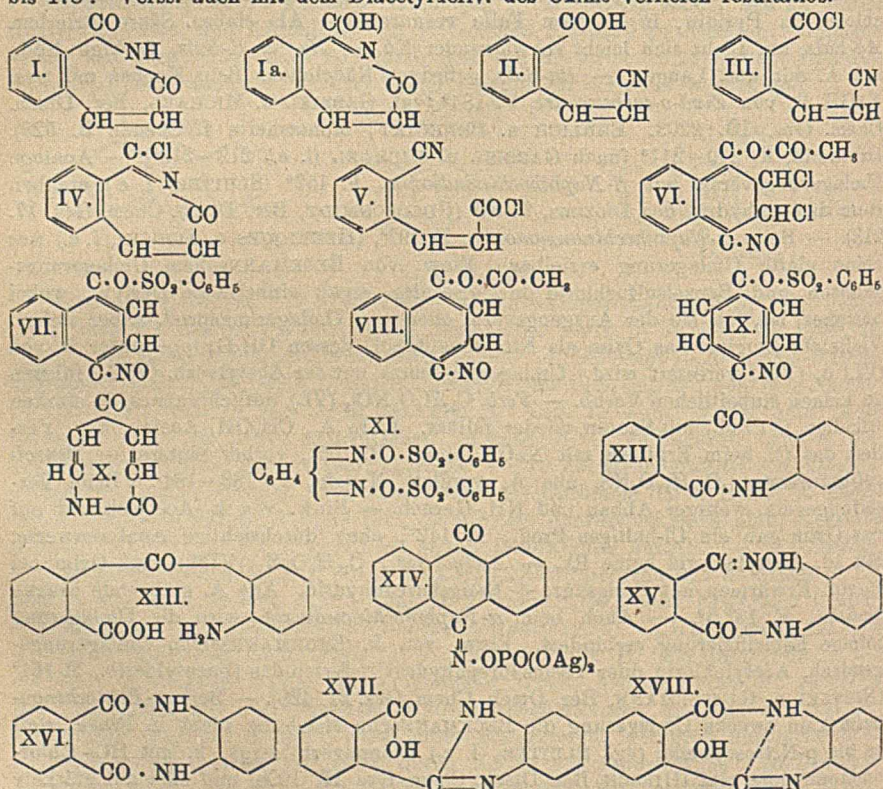
HABERLAND.

Ernst Beckmann und Otto Liesche, Beckmannsche Umlagerung bei o- und p-Chinonoximen. Umlagerungsverss. wurden vorgenommen mit den Oximen des α - und β -Naphthochinons (gemeinsam mit Herbert Dietrich), sowie mit Benzochinon- und Anthrachinonoximen (gemeinsam mit A. Philippovich v. Philippsberg). Das aus β -Naphthochinonmonoxim, F. 164° (HENRIQUES u. ILINSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 706. SLUITER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1327; C. 1911.

II. 24) entstehende Umlagerungsprod. kann die Konst. (I.) bzw. (Ia.) oder (II.) haben. Dem mit PCl_5 erhaltenen Chlorid (BORSCHÉ u. SANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2825; C. 1914. II. 1321) braucht nicht die von ihnen angenommene Konst. (III.) zuzukommen, vielmehr kommen auch (IV.) und (V.) in Betracht. Die Frage wurde durch die Verss. nicht entschieden. Nach den neueren Anschauungen über die Teilbarkeit der Valenz und die Streuung der Valenzlinien ist es überhaupt zweifelhaft, ob eine Entscheidung zwischen Ring- und offener Form möglich ist. Dasselbe Zwischenstadium kann durch starke Lockerung der Valenzen in einem Ringsystem oder durch gegenseitige Beeinflussung der endständigen Atome einer offenen Kette erklärt werden.

Chlorid, (vgl. BORSCHÉ u. SANDER, l. c.) in PAe. mit PCl_5 . Verfilzte Nadeln, F. 80° , gab in absol. Ä. mit trockenem NH_3 einem weißen flockigen Nd. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}\cdot\text{NH}_3$ aus h. W., dann Bzl., F. 207° . — *Umlagerungsprod.*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, aus Chlorid mit sd. W. weißer Nd., F. 179° , entsteht auch aus dem Oxim bei Einw. von BECKMANN'schem Umlagerungsgemisch (Eg., Essigsäureanhydrid + HCl) oder Benzolsulfochlorid in Pyridin, in letzterem Falle verunreinigt. Als einbas. Säure titrierbar. *Ag-Salz*, am Licht sich leicht schwärzender Nd. — *Na- u. K-Salz*, flockige Ndd., aus A. mit wss. Laugen. — *Ba-Salz*, gefiederte Nadelchen. Beim Kochen mit wss. NaOH B. von *Zimt-o-carbonsäure*, F. 184° (vgl. GABRIEL u. MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 2203. EHRlich u. BENEDIKT, Monatshefte f. Chemie 9. 528). Dibromid, F. $210\text{--}211^\circ$ [nach GABRIEL u. MICHAEL (l. c.) $212\text{--}213^\circ$]. — Analoge Umlagerungsverss. mit β -Naphthochinondioxim, F. 152° (SLUITER, l. c.) ergaben stets das Anhydrid des Dioxims, F. 81° (GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 213). — Beim α -Naphthochinonmonoxim, F. 192° , (HENRIQUES u. ILINSKI, l. c.) war keine glatte Umlagerung erzielbar. Einw. von BECKMANN'schem Umlagerungsgemisch und Benzolsulfochlorid in Pyridinlg. ergab einheitliche Deriv., wobei un sicher ist, ob sie der Ausgangsverb. oder dem Umlagerungsprod. näher stehen. Vielleicht reagiert das Oxim als Nitrosonaphthol, dessen OH-Gruppe unter B. von (VI.) u. (VII.) verestert wird. Umlagerungsverss. mit der Acetylverb. (VIII.) führten zu keinen einheitlichen Verb. — *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$ (VI.), rötlichbraunes, in starken Alkalien l. Prod., mit Säuren wieder fällbar. L. in A., CH_3OH , Aceton, Eg. Verliert das Cl beim Erhitzen mit NaOH nicht. F. 165° , vorher Sintern. — *Benzolsulfosäureester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$, aus A. verfilzte Nadeln, F. $183\text{--}184^\circ$. Beim Verseifungsverss. weiterer Abbau und NH_3 -Geruch. — Einw. von k. Acetylchlorid auf das Oxim gab ein Cl-haltiges Prod., F. 142° , ohne durchsichtige Analysenwerte. Mit sd. Acetylchlorid keine Rk. — *Acetylderiv.*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, (VIII.), aus Oxim bei $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen mit Essigsäure + Essigsäureanhydrid. Aus A. glänzende braune Nadeln, F. $132,5^\circ$. — Auch beim α -Naphthochinondioxim wird die Umlagerung infolge Esterifizierung verhindert. Einw. von k. BECKMANN'schem Umlagerungsgemisch, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid lieferten das Diacetylderiv., F. 164° (NIETZKI u. GUITERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 428). — Beim *p*-Benzochinonoxim kam zwecks Umlagerung die BECKMANN'sche Mischung nicht in Frage, weil es als *p*-Nitrosophenol (vgl. SLUITER, l. c.) Chinonverb. zeigt, k. mit HCl Chloraminophenole gibt (HIRSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1908) und sich auf stärkere Einw. von HCl zers. Dies trat auch mit PCl_5 in Ä. ein. Benzolsulfochlorid und Pyridin lieferten den Benzolsulfosäureester (IX.) (BÖRNSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1484; C. 96. II. 156), weiteres Erwärmen mit Pyridin ohne Isolierung des Esters ergab ein mit dem Ausgangsketon isomeres Umlagerungsprod., wahrscheinlich (X.). Ein H ist darin durch Benzol ersetzbar, dagegen erfolgte mit NH_2OH und Phenylhydrazin keine Rk. wohl infolge des ungesätt. Charakters und der mehrfachen Konjugation der Doppelbindungen. Befähigung zur Rückbildung einer Nitroverb., durch starke H_2SO_4 begünstigt, ist anzunehmen, da die Verb. die

LIEBERMANNsche Rk. und die mit Diphenylamin- H_2SO_4 zeigt. — *Benzolsulfosäure-ester*, beim Eintragen des Oxims in Pyridin-Benzolsulfochlorid unter starker Selbsterwärmung u. Lsg. Gelbbraune Nadeln, F. 131°. — *Umlagerungsprod.*, $C_6H_5O_2N$, (X.), nach 12-std. Stehen der Mischung 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Mit 25%ig. H_2SO_4 dunkles, zäh erstarrendes Öl. Aus A., Ä. oder Eg. gelbbraune Nadelchen, F. 224°. In Alkalien und Na_2CO_3 -Lsg. grün l., such in w. konz. Alkalien beständig. Durch CO_2 daraus wieder Krystalle. Aus verd. NaOH Ndd. von Metallsalzen, Co: grüne Nadeln; Ag: gelb, amorph; Mo: weiß, krystallinisch; Mn: gelb, krystallinisch; Sn: weiß, krystallinisch; Zn: feine weiße Nadeln; Pb: grobe, kurze Nadeln; Fe: brauner Nd. In starken Säuren, wie konz. H_2SO_4 , dunkelrot l., zers. sich unter B. dunkler Schmier. — *Benzoylderiv.*, $C_7H_5O_2N$, mit NaOH, besser mit Pyridin, Blättchen, F. 189—190°. Beim Kochen mit NaOH allmählich Rückbildung von (X.). — Umlagerungsverss. mit *p-Benzochinondioxim* verliefen erfolglos. Benzolsulfochlorid gab in Pyridinlsg. nur einen *Benzolsulfosäureester*, (XI), F. 175 bis 178°. Verss. auch mit dem Diacetylderiv. des Oxims verliefen resultatlos.



Während die BECKMANNsche Umlagerung beim Acetophenonoxim in konz. H_2SO_4 bei 60° nach SLUITER (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 24. 272; C. 1905 II. 1178) langsam und monomolekular verläuft, erfolgt sie unter andern umlagernden Bedingungen heftig und fast momentan z. B. bei Einw. von trocknen Halogenwasserstoffen (oder $ZnCl_2$ nach HOUBEN, Vortrag in d. Dtsch. Chem. Ges. 1920). Die Unmöglichkeit zur glatten Umlagerung von Oximen, wie Chinondioxim wird in der zu hohen zur Umlagerung notwendigen Temp. gesehen. — Aus Anthrachinonoxim gelang die Darst. eines Umlagerungsprod. (XII.) bei langdauernder

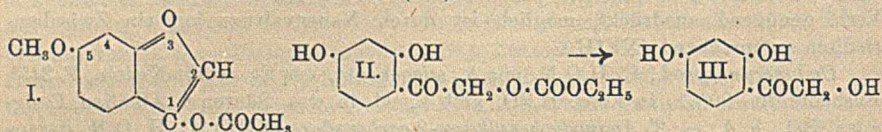
Einw. von PCl_5 , am besten mit Acetylchlorid vermischt. Für die Formel spricht die Verseifbarkeit zu der entsprechenden diazotierbaren Aminodicarbonsäure (XIII.), die wieder in (XII.) rückverwandelbar ist. Ersatz von Acetylchlorid durch POCl_3 oder PAc. beeinträchtigte die Ausbeute. Einw. von POCl_3 und PCl_5 lieferte eine Phosphorsäureverb. (XIV.), die von Pyridin und Benzolsulfochlorid einen Benzolsulfosäureester. Das Umlagerungsprod. (XII.) war zum Oxim (XV.) oximierbar, dessen Umlagerung *N, N'*-Phthalyl-*o*-phenylendiamin (XVI.) (MEYER, LIEBIGS Ann. 347. 20; C. 1906. II. 505) lieferte, wofür dieser Verb. nicht die Konst. (XVII.) (vgl. THIELE u. FALK, LIEBIGS Ann. 347. 116; C. 1906. II. 775) zukommt. Demnach sind im Verlaufe der Rkk. 2 n. BECKMANN'sche Umlagerungen eingetreten. Es ist zweifelhaft, ob eine der Formeln (XVI.) u. (XVII.) den wahren Zustand der Verb. genügend ausdrückt, möglich ist durch Nebervalenzwrkg. ein Zwischenstadium entsprechend (XVIII.).

Umlagerungsprod., $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, mit A. ausgekocht, aus Eg. weiße Nadeln, F. 245°. Ausbeute 75–80%. In konz. H_2SO_4 gelb l., wl. in wss. Säuren u. Alkalien, Essigester, Bzl., h. A. — 2'-Aminodiphenylketon-2-carbonsäure (XIII.), $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, daraus mit sd. NaOH. Aus Eg. + W. oder A. F. 199° unter W. — Abspaltung u. B. von (XII.). Sehr beständig gegen konz. HCl. Aus alkal. Lsg. Ndd. der Salze von Pb, Cu, Ag. — Ag-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NAg}$, feine, weiße Nadelchen. Daraus mit CH_3J u. CH_3OH Methylester, F. 168–173° (unscharf), diazotierbar. Die Diazoverb. kuppelt mit *N*-Dimethylanilin zu einem grünen, metall. glänzenden, leicht sublimierbaren Farbstoff. Kupplung mit Phenol, Phloroglucin, Naphthol gab braune Ndd. Beim Kochen der Diazolsg. B. eines *N*-freien Prod. von Phenolverh., ll. in Alkalien und Alkalicarbonat. — Anthrachinonmonoximphosphorsäure (XIV.), aus Oxim auf dem Wasserbade mit $\text{POCl}_3 + \text{PCl}_5$. Im Vakuum eingedampft, mit Eis zers. schleimiger Brei. In A. Darst. des Na-Salzes, aus A. + W. + Ä. umkrystallisiert. — Daraus Ag-Salz, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NPAg}_2$. Leicht Rückb. des Oxims. — Benzolsulfosäureester, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$, aus Eg. feine weiße Nadeln, F. 154°. — Oxim des Umlagerungsprod., $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ (XV.), mit NH_2OH , HCl auf dem Wasserbade. Aus A. farblose, vier-eckige Täfelchen, aus Eg. Nadeln, F. 243° (Zers.), in verd. NaOH gelb l. Aus alkal. Lsg. mit Benzoylchlorid Benzoylderiv. aus Eg. F. 209°. (XV.) gibt mit Essigsäureanhydrid, Eg. u. trockenem HCl bei 170° im Rohr Phthalyl-*o*-phenylendiamin bzw. 2-Phenylbenzimidazol-2-carbonsäure, F. 275–278°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1–23. 10/1. [17/5. 1922.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) BEN.

Eduard Kopetschni und Herta Wiesler, *Über eine katalytische Doppelwirkung des Kupfers*. Beim Kochen einer Lsg. von 1-Chlor-2-aminoanthrachinon mit Dimethylanilin ergab sich bei Ggw. von Cu-Pulver oder Cu-Acetat fast quantitative B. von β -Aminoanthrachinon, neben Methylviolett. $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ist dazu an Stelle von $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ nicht befähigt. Die Wrkg. wird auf B. von salzsaurem Dimethylanilin zurückgeführt, denn auch dieses Salz ergab beim Kochen mit der Cl-Verb. in Ggw. der genannten Katalysatoren fast quantitativ β -Aminoanthrachinon, jedoch nicht bei gleichzeitiger Ggw. von K_2CO_3 . In letzterem Falle erhält man neben anderen Prodd. hauptsächlich Flavanthren u. Indanthren, ebenso beim Erhitzen von 1-Chlor-2-aminoanthrachinon mit Cu-Pulver in Naphthalin. Dem Cu wird danach eine doppelte katalyt. Wrkg. als Cl- u. als H-Überträger zugeschrieben. Durch Cu wird das Halogen an Dimethylanilin übertragen, wo es unter B. von HCl, Methylviolett und anderen Prodd. rein oxydative Wrkgg. auslöst, gleichzeitig wird durch das Cu der H an den Anthrachinonkern übertragen. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. IIb. 41–44. Monatshefte f. Chemie 43. 89–92. 12/7. [23/2.] 1922. Graz, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Adolf Sonn und Susanne Falkenheim, *Synthese des Fisetols*. ω -Chlorresacetophenon liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur das

Acetat des *5-Methoxycumarans* (I.). Bei der Acetylierung des *ω*-Bromresacetophenons wurde neben dem Diacetat des 5-Oxycumarans in geringer Menge eine *bromfreie Verb.*, aus CH_3OH , F. 118°, erhalten. Die Abspaltung der Acetylgruppen führte zu einer anscheinend einheitlichen *Verb.* vom F. 257°. Dieselbe *Verb.* wurde gewonnen bei der Abspaltung der Acetylgruppen aus einer *Verb.*, die bei der Umsetzung von *Diacetyl-ω-jodacetoresorcin* mit AgNO_2 sich gebildet hatte. — *Jodacetoresorcin* ergab beim Digerieren mit feuchtem Ag_2O oder mit AgNO_3 5-Oxycumaranon. — Bei der Diazotierung von *ω-Aminoacetoresorcin* entstand auch nur 5-Oxycumaranon. — *Carbäthoxyglykolsäurenitril* konnte mit Resorcin kondensiert werden. Das *Carbäthoxy-* und ebenso das *Carbomethoxyfisetol* (II.) lieferten beim Verseifen mit verd. Alkali in der Kälte das *Fisetol* (III.).



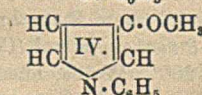
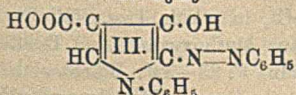
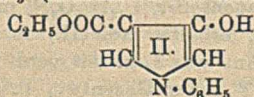
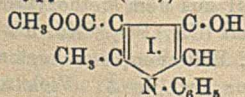
Versuche. *O*-Acetyl-5-methoxy-(enol)-cumaranon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (I.). Aus verd. A. perlmutterglänzende Blättchen, F. 62°. Ll. in Ä., Bzl., Lg. und Chlf. — *ω*-Bromacetoresorcin dimethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$. Man bewirkt die Kondensation durch trockenen HBr. Aus A. linealförmige Krystalle, F. 101–102° (Sinterung). Ll. in h. Essigester und Bzl., mäßig ll. in Ä. und Lg. — *ω*-Bromacetoresorcin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$. Nadeln, F. 127° (Sinterung). Ll. in A. und Aceton; aus Eg. und Bzl. dichte Krystallbündel. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl_3 bordeauxrot. — *Diacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Br}$. Mit Essigsäureanhydrid + 1 Tropfen H_2SO_4 . Aus A. quadratische Prismen, F. 76°. L. in Eg., Essigester und Bzl.; von Ä. schwer aufgenommen. — *ω*-Jodoacetoresorcin, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{J}$. Aus Chloracetoresorcin und NaJ in Aceton. Aus Bzl. flache Prismen, F. 141° (Sinterung). Ll. in Ä., A., Aceton u. Eg., so gut wie unl. in Lg. und Chlf. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{J}$. Aus A. flache Prismen, F. 97°. Ll. in Eg. und Aceton, l. in Bzl. und Chlf., wl. in Lg. u. Ä. — *ω*-Jodacetoresorcin monomethyläther-2, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{J}$. Nadeln, F. 128° (Sinterung). Ll. in h. Eg., in Essigester, Aceton und A. schon in der Kälte; ll. in h. Bzl., schwerer in Chlf., unl. in Ä. u. Lg. Mit FeCl_3 Dunkelrotfärbung. — *Phthalimidoacetonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Aus Chloracetonitril und Phthalimidkalium bei 140°. Aus verd. Essigsäure dünne Blättchen, F. 124–125° (Sinterung). Ll. in A., Aceton, Eg., Bzl. und Chlf., l. in Xylol, wl. in Ä. und Lg. — *ω*-[Benzoylamino]-resacetophenon, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Aus Resorcin und Hippurylcyanid. Aus A. schmale Prismen, die beim Erhitzen bei 252° sich dunkel färben und zu sintern anfangen u. bei 255° schm. (Zers.). Ziemlich wl. in h. A., fast unl. in W., Essigester, Bzl., Ä. und Lg. — *ω*-[Carbäthoxyamino]-resacetophenon, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Aus W. Nadeln, F. 156–157° (Dunkelfärbung). Ll. in h. Eg., Essigester und A., in Aceton schon in der Kälte; ziemlich ll. in viel h. W., unl. in Ä., Bzl., Lg. und Chlf. — *ω*-Aminoresacetophenon. Durch Erhitzen mit HCl (1 : 1). Tafelförmige Krystalle, die sich bei 257° zers. — *O*-Carbäthoxyglykolsäurenitril. Aus Glykolsäurenitril und Chlorkohlensäureester bei Ggw. von N-Dimethylanilin. Leichtbewegliche Fl. von eigenartigem Geruch, $\text{Kp}_{.50}$ 127°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 weinrot. — *O*-Carbomethoxyglykolsäurenitril. $\text{Kp}_{.40}$ 116–118°. — *ω*-[Carbäthoxyloxy]-resacetophenon (II.). Aus Eg., Aceton und A. auf Zusatz von W. glänzende, rechteckige Tafeln. Schmilzt nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vakuumessikator bei 104–105° zu einer trüben Schmelze zusammen, die erst bei 107° klar wird. Ll. in Ä., l. in h. Bzl. u. Chlf., unl. in Lg. — *ω*-[Carbomethoxyloxy]-resacetophenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Prismen, F. 157–158°. In der Kälte ll. in Aceton und Essigester, ll. in h. A. und Eg., schwerer in h. W., fast unl. in Ä., Bzl., Chlf. und Lg. — *Fisetol* (*ω*-Oxyresacetophenon), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (III.). Aus W. linealförmige

Prismen, F. 189°. Ll. in Essigester und Aceton schon in der Kälte, in h. W., A. und Eg., unl. in Ä., Bzl. und Lg. Mit FeCl_3 färbt sich die alkoh. Lsg. bordeauxrot. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und alkal. Cu-Lsg. — *Phenylhydrizon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus A. gelblich gefärbte Nadeln, F. 109° (Zers.). Sll. in Aceton und Essigester, ll. in Ä., A. und Eg., fast unl. in h. W.; aus der Lsg. in Bzl. durch Zusatz von Lg. fällbar. — ω -[Carbäthoxyloxy]-resacetophenondimethyläther. Aus A. rechteckige Tafeln, F. 74–75°. — O^2, O^1 -Dimethylfisetolphenylhydrizon. Aus A. perlmutterglänzende Blättchen, F. 212°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2975–85. 14/10. [21/8.] 1922. Königsberg i/Pr., Univ.) SONN.

Antonio Pieroni, *Jodderivate des Pyrrols*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. II. 267. 316; C. 1922. III. 51. 50.) Die kürzlich aus Oxydipyrrol mit J erhaltene Verb. vom F. 163° entsteht nur in sehr geringer Ausbeute. Vf. hat aber jetzt gefunden, daß aus Pyrrol oder α -Pyrrolcarbonsäure mit J bei Ggw. eines Überschusses von Alkali ein *Heptajoddipyrrol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{J}_7$ (I), entsteht. Bildet sich auch aus Jodol beim Stehen mit ca. 25%ig. KOH (12 Stdn.) u. Ansäuern der Lsg. mit Essigsäure. Silbrige Nadeln aus Bzl., beginnt bei 166° Joddämpfe zu entwickeln, bei 173° heftige Zers.

(Als Nebenprod. entsteht ein indigoähnliches dunkelblaues Pulver.) Sowohl *Jodol* als auch *Heptajoddipyrrol*, reagieren mit Diazoniumverb. u. mit p-Bromphenylazoxycarbonamid u. geben bei der Red. J-haltige ölige Prodd., die unter J-Verlust in ein J-haltiges schwarzes, unl. Pulver übergehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 321–23. [23/4.*] 1922. Florenz, Ist. di studi sup.) POSNER.

Erich Benary und Rudolf Konrad, *Über Oxyppyrollderivate*. II. Mitteilung. (I. vgl. BENARY u. SILBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1363; C. 1913. I. 1976.) Die Unters. erstreckte sich auf die am N phenylierten Oxyppyrolderiv. (I. u. II.). Die (I) wurde aus α -Chloracetyl- β -anilinoacrylsäuremethyl ester (BENARY und SILBERMANN, l. c.), (II) aus β -Anilinoacrylsäureester über den α -Chloracetyl- β -anilinoacrylsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, erhalten. Als Nebenprod. bei der Acylierung entstand bisweilen eine isomere Chloracetylverb., die als N-Deriv., $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{ClCH}_2\text{CO})\cdot\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, betrachtet wird, da der Säurerest lose haftet, während das Vorliegen eines O-Deriv. unter Enolisierung der Estergruppe (vgl. RÜGHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 586; C. 1916. I. 784 u. nachst. Ref.) unwahrscheinlich ist. Der Ester (I) gab mit HNO_2 ein Isonitrosoderiv. bzw. ein Nitrimin. Letzteres entstand nicht aus (II), vielmehr wurde bei den Verss. ein Isomeres der Isonitrosoverb. ohne Säurenatur erhalten. (I) u. (II) waren zu den entsprechenden Säuren verseifbar, dagegen gelang die Darst. von Oxyppyrolen daraus durch CO_2 -Abspaltung nicht. Auch das Acetylderiv. der Säure aus (II) zers. sich beim Erhitzen, ebenso die Benzolazosäure (III). Dagegen glückte durch CO_2 -Abspaltung nach Umwandlung der OH- in die OCH_3 -Gruppe die Darst. des Methoxyppyrols (IV.), das sich mittels AlCl_3 (HARTMANN u. GATTERMANN,



Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3531; C. 93. I. 256) oder HCl und HBr nicht zum freien Oxyppyrol verseifen ließ. Die neuen Oxyppyrolester sind farblos, die geringe Färbung des 3-Oxy-5-methylpyrrol-4-carbonsäureesters (BENARY u. SILBERMANN, l. c.) wird auf

geringe Verunreinigung zurückgeführt (vgl. dagegen ALMSTRÖM, LIEBIGS Ann. 411. 351; C. 1916. II. 139).

α-Chloracetyl-β-anilinoacrylsäureäthylester, $C_{13}H_{14}O_2NCl$, aus β -Anilinoacrylsäureäthylester, Pyridin u. Chloracetylchlorid in absol. Ä. Weiche, verfilzte Nadeln, F. 83°, über 200° Zers. unter Gasentw. und Braunfärbung. Ll. in Aceton, Chlf. u. Bzl., mit letzterem von N-Deriv. trennbar. Mäßig l. in A. u. Ä., nicht in W. Erzeugt auf der Haut Brennen. — *N-Chloracetyl-β-anilinoacrylsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_2NCl$, beim Auskochen des vorigen Rohprod. mit Bzl. ungel. Prismen, aus Aceton, F. 136–137°, ll. in A., Ä. mäßig in Aceton, unl. in Bzl., wss. Alkali. Mit k. alkoh. KOH B. von β -Anilinoacrylsäureester. Beständig gegen 10%ig. sd. H_2SO_4 . Mit alkoh. HCl B. von $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, mit Phenylhydrazin dessen Chlorhydrat. — *1-Phenyl-3-oxypyrrrol-4-carbonsäureäthylester*, (II), $C_{13}H_{13}O_2N$, aus dem C-Chloracetyl-deriv. mit alkoh. KOH unter guter Kühlung. Nach Zugabe von W. mit verd. HCl gelblicher Nd. Aus A. farblose Nadeln, F. 83–84°, ll. in Aceton u. Chlf., mäßig in A., nicht in Ä., PAe. u. Bzl. Mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. intensive Blaufärbung, schlägt rasch über Braun in Grün um. Fichtenspanrk. violettrot. Mit konz. HCl Verharzung, auch mit Phenylhydrazin in Essigsäure beim Erwärmen. Mit CH_2O und HCl in A. B. eines rotbraunen Pulvers, ll. außer in PAe. — *1-Phenyl-3-oxypyrrrol-4-carbonsäure*, $C_{11}H_9O_2N$, aus (II.) mit alkoh. KOH. Aus Aceton oder A. kleine Stäbchen, F. 172–174° unter Gasentw. und Dunkelfärbung, ll. in A. und Aceton, mäßig in Chlf., unl. in Ä., Bzl., PAe., CCl_4 . Violette Fichtenspanrk. Mit alkoh. $FeCl_3$ grünblaue Färbung, die über Grün rasch in braunviolett übergeht. Beim Erhitzen im Vakuum über den F. schwarzbrauner, harziger Rückstand. — *1-Phenyl-2-isonitroso-3-ketopyrrolin-4-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, aus (II.) mit Amylnitrit auf dem Wasserbade. Aus A. citronengelbe, sechsseitige Prismen, sintern gegen 175°, schm. allmählich, gegen 185° völlige Zers. Mäßig l. in Eg., sonst swl. in organ. Mitteln, ll. in $NaCO_3$. Mit $FeCl_3$ in A. Braunfärbung. Einw. von $NaNO_2$ in Eg. liefert ein *Isomeres*, $C_{15}H_{15}O_4N_2$, farblose, derbe Nadeln, F. 157 bis 158°, ll. in Ä. u. A. Unl. in Alkalien u. Na_2CO_3 , keine Färbung mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. — *1-Phenyl-3-acetoxypyrrrol-4-carbonsäure*, $C_{15}H_{17}O_4N$, aus der Pyrrolcarbonsäure mit sd. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Aus CCl_4 -Chlf. Nadeln, F. 145–147°, ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in Ä., CCl_4 und Toluol, nicht in PAe. u. Bzl. Beim Erhitzen, auch im Vakuum unter Abspaltung von CO_2 und Essigsäure harziger, schwarzer Rückstand. — *1-Phenyl-2-benzolazo-3-oxypyrrrol-4-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{17}O_3N_3$, aus (II.) in verd. NaOH mit Diazobenzolchlorid. Orangefelbe Nadeln, aus Aceton oder A. F. 170–172°, vorher Sintern. Mit $FeCl_3$ in A. blutrote Färbung. Ll. in Ä., A., Aceton, unl. in W. — *1-Phenyl-2-benzolazo-3-oxypyrrrol-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}O_3N_3$, aus der Pyrrolcarbonsäure analog. Aus A. orangefarbene Nadeln, sintern gegen 175°, schm. gegen 185–187° allmählich völlig. Ll. in Chlf., mäßig in Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzl. und PAe. Beim Erhitzen im Vakuum Zers. unter starker Gasentw. und B. von Anilin. — *1-Phenyl-3-methoxypyrrrol-4-carbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_3N$, mit sd. alkoh. KOH aus dem Methoxyester, zähem, gelbem Öl, erhalten aus (II.) in 4%ig. NaOH mit $(CH_3)_2SO_4$, Nd. des K-Salzes, Nadeln. Aus wss. Lsg. mit verd. HCl freie Säure, Blättchen, aus Aceton oder A., F. 166–167° unter Gasentw., ll. in A. und Aceton, wl. in Ä. Violette Fichtenspanrk., mit rohem Ester braunrot. Mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. rötlisches Fe-Salz. — *1-Phenyl-3-methoxypyrrrol* (IV.), $C_{11}H_{11}ON$, aus Methoxysäure bei Dest. im Vakuum bei 180–200°. Weiße, büschelförmige Nadeln, F. 33–34°. Färbt sich an der Luft rasch braun. Fichtenspanrk. violettrot. Ll. in organ. Mitteln außer PAe. In A. oder Eg. mit Amylnitrit bezw. $NaNO_2$ Verharzung. Gegen sd. Alkalien u. schm. KOH beständig. In k. konz. HCl unverändert l., mit h. Verharzung. Beim Erwärmen in Eg. mit HCl oder HBr Zers. unter Dunkelfärbung. Mit $AlCl_3$ in w.

CS₂, Verdunsten, Zusatz von Eis, Aufnehmen in Ä. und Ausschütteln mit verd. KOH, beim Ansäuern brauner, amorpher Nd. ohne Fichtenspanrk. Mit FeCl₃ in A. braune Färbung. — *1-Phenyl-3-oxo-5-methylpyrrol-4-carbonsäuremethylester*, C₁₃H₁₃O₃N, aus α-Chloracetyl-β-anilino-crotonsäuremethylester unter Kühlung mit methylalkoh. KOH. Zum Teil Nd. des K-Salzes. Nach dem Verdunsten aus wss. Lsg. mit verd. HCl. Aus CH₃OH schwach rosa gefärbte Nadelchen, F. 123—124°, ll. in Chlf., A., Aceton, mäßig in Toluol, unl. in Ä., PAe. und Bzl. Fichtenspanrk. kirschrot. Mit FeCl₃ in alkoh. Lsg. dunkelgrüne Färbung, schlägt rasch in Braun um. Beständig gegen k. konz. HCl. — *1-Phenyl-3-oxo-5-methylpyrrol-4-carbonsäure*, C₁₂H₁₁O₃N, aus dem Ester bei mehrstd. Kochen mit 10%ig. NaOH. Aus brauner Lsg. grauer Nd. Aus A. weiße, weiche Nadeln, F. 145°, ll. in Chlf., mäßig in A. und Aceton, unl. in Ä., PAe. und Bzl. Keine Fichtenspanrk. Mit FeCl₃ in alkoh. Lsg. dunkelrote Färbung. — *1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäuremethylester*, C₁₃H₁₃O₄N₂, aus (I) mit Amylnitrit auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus CH₃OH, F. 185—187° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen; ll. in Aceton, Chlf., w. CH₃OH, mäßig in Ä. und Essigester, unl. in PAe., CCl₄ und Bzl. Mit alkoh. FeCl₃ dunkelrote Färbung. — *1-Phenyl-2-isonitroso-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäure*, C₁₂H₁₀O₄N₂, aus dem Ester beim Stehen mit 5%ig. NaOH. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 171—172° unter Braunfärbung u. Zers. Mit alkoh. FeCl₃ dunkelrote, bald rotbraun werdende Färbung. — *1-Phenyl-2-nitrimino-3-keto-5-methylpyrrolin-4-carbonsäuremethylester*, C₁₃H₁₁O₅N₃, aus (I) in Eg. mit NaNO₂. Daraus mit W. orangefarbene, weiche Nadeln, F. 192—193° unter Aufschäumen u. Schwarzfärbung, vorher Sintern. Mäßig l. in Ä., A., Aceton, Toluol, unl. in Chlf., PAe. und Bzl. In A. mit FeCl₃ rotbraune Färbung, wird in Na₂CO₃ und 5%ig. NaOH nicht verändert, dagegen in 15%ig. NaOH. Nach 1 Tag beim Ansäuern starke HCN-Entw., aus der essigsäueren Lsg. mit Cu-Acetat graugrünes Salz. Aus diesem in W. mit H₂S beim Verdunsten brauner Sirup, mit HCl amorphe dunkle M. Vermutlich Aufspaltung des Pyrrolringes, wie beim Methylisologen. (BENARY u. SILBERMANN, l. c.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 44—52. 10/1. [7/9. 1922.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

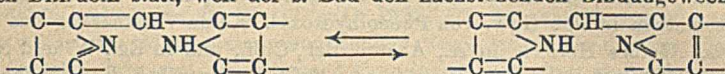
Erich Benary, Über die Isomerie beim β-Benzylaminocrotonsäureester, seine Eisenchloridreaktion, sowie die verwandter Verbindungen. Die von RÜGHEIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 586; C. 1916. I. 784) vertretene Anschauung der Isomerie beim Benzylaminocrotonsäureester als Ketoenolisomerie unter Enolisierung der Carbäthoxygruppe ist nicht haltbar. Die von ihm zur Beweisführung herangezogene FeCl₃-Rk. beruht auf Spaltung in Base und Acetessigester, was auch für ähnlich gebaute Verbb. gilt. So färben FeCl₃ in alkoh. Lsg. mehr oder weniger rasch: β-Aminocrotonsäureester, β-Anilino-(p-Toluidino)crotonsäureester, β-Anilino-(p-Toluidino)crotonsäuremethylester, Äthylendiaminacetessigester, dagegen nicht die Säurederiv. wegen ihrer größeren Beständigkeit gegen Säuren. In allen Fällen bleibt bei Verwendung von Eisenacetat statt FeCl₃ die Färbung aus, d. h. bei vorherigem Zusatz von Na-Acetat zu der FeCl₃-Lsg. Das Verh. der isomeren β-Benzylaminocrotonsäureester, sowie der beiden β-Aminocrotonsäureester gegen FeCl₃ ist im wesentlichen nicht verschieden. Abkühlung verzögert den Eintritt der Färbung. Das Prod. aus ω-Formylacetophenon u. N-Methylanilin (CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2192), (CH₃)(C₆H₅)N·CH:CH·CO·C₆H₅ gibt infolge Spaltung mit FeCl₃ in A. allmählich Rotfärbung, aber nicht mit Fe-Acetat; ähnlich ist das Verh. von Formylacetophenonanil, das hier auch durch Ketoenoldesmotropie erklärbar ist. β-Benzylaminocrotonsäureester gibt in Ä. mit sublimiertem FeCl₃ (vgl. RÜGHEIMER, l. c.) einen braunen, öligen Nd. ohne Spaltung, da A. sofort Rotfärbung bewirkt, nicht bei vorherigem Zusatz von Na-Acetat. In Aceton mit FeCl₃ weißer Nd., keine Färbung. Ob die Isomerie auf cis-trans- oder Strukturisomerie beruht, ist

noch unentschieden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 53—55. 10/1. 1923. [7/9. 1922. Berlin, Chem. Inst. der Univ.)

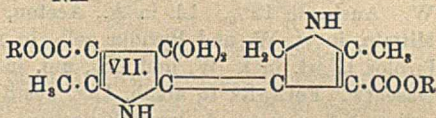
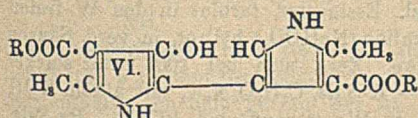
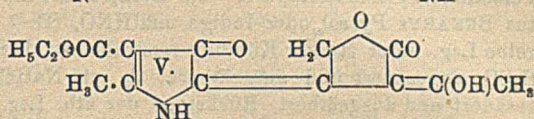
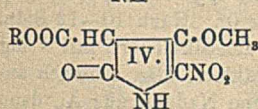
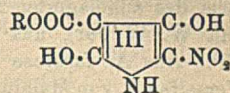
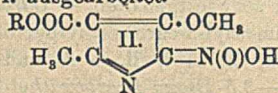
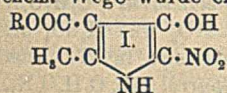
BENARY.

William Küster und Wilhelm Maag, Gallenfarbstoffe. 14. Mitteilung. Über die Einwirkung von Diazomethan auf Farbstoffe und über einige Nitropyrrole. (13. vgl. KÜSTER und HERRMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 110; C. 1922. III. 1052.) Vf. untersuchten wie FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1949; C. 1922. III. 675) die Einw. von HNO_3 auf Pyrrole und beschreiben zwei aus 5-Methyl-3-oxo-4-carboxäthylpyrrol (BENARY und SILBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1363; C. 1913. I. 1976) erhaltene Nitropyrrole. Das eine ist das 2-Nitroderiv. (I.). Im Gegensatz zu BENARYs Pyrrol läßt es sich verseifen und durch Diazomethan veräthern, aus der Löslichkeit des Ätheresters in Alkalien mit gelber Farbe wird auf Umlagerung in die Pyrrolenylform (II.) geschlossen. Bei der B. der zweiten Verb. wird entweder das $\alpha\text{-CH}_3$ durch NO_2 ersetzt und es findet Oxydation in 2-Stellung statt oder das CH_3 von (I.) ist zu OH oxydiert unter B. von (III.). Sie ist ebenfalls leicht verseifbar und mit Diazomethan zu veräthern, der Äthylester ist in Alkalien unl. Es wird Stellung der NO_2 -Gruppe in 2 angenommen und Umlagerungsmöglichkeit in die tautomere Form (IV.), von der sich der Methyläther ableitet, der in alkoh. Lsg. keine FeCl_3 -Färbung gibt. Auch der Indigo aus BENARYs Pyrrol gibt mit HNO_3 das Nitroderiv. (III.). Vielleicht findet die Vorstellung einer teilweise indigoideen Konst. des Bilirubins bei der Einw. von HNO_3 eine Stütze, zumal das rohe Nitropyrrol beim Aufbewahren eine Veränderung zeigte, die mit dem Verb. von HNO_3 auf Bilirubin (FISCHER und RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 191; C. 1914. II. 404) auffallende Ähnlichkeit zeigte. In dem bei der Einw. von Diazomethan auf Bilirubin entstehenden Additionsprod. (KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 94; C. 1922. III. 1051) ist neben den beiden Methoxylen ein weiteres nachweisbar. Bilirubin selbst spaltete bei der jetzigen Mikrobest. (vgl. dagegen KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 79; C. 1909. I. 1483) selbst bis 320° erhitzt kein Jodalkyl ab. Es wird Methylierung eines N-Atoms des Bilirubins angenommen, das nach dem ähnlichen Verh. der Kondensationsprodd. aus BENARYs Pyrrol und Aldehyden (KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 135; C. 1922. III. 1086) in einem Pyrrolenylring sich befindet. Ganz gleichartig ist die Rk. nicht. Beim Bilirubin ist das Additionsprod., wenn auch nur als Harz faßbar. N wird erst beim Erhitzen abgespalten. Die Pyrrolenylmethanaryle verharzen gleichfalls bei Einw. von Diazomethan, verlieren aber den aufgenommenen N teilweise sehr rasch, gleiches Verh. mit dem Anlagerungsprod. an Bilirubin zeigt sich nur in dem Auftreten von 1 N-Methyl pro Mol. Indigoide Verbb., wie BENARYs Indigo, sowie das Kondensationsprod. aus BENARYs Pyrrol mit 1 Mol. Acetyltetraonsäure (V.), liefern mit Diazomethan zwar gleichfalls harzige Verbb., doch scheint keine Addition, sondern z. B. bei dem Indigo, zweifache Methylierung stattzufinden. Der Übergang vom kristallisierten zum harzigen Zustand kann sehr rasch erfolgen. Das Anlagerungsprod. von Diazomethan an Bilirubin wurde in Pseudomorphosen nach Bilirubin erhalten und ging in Lsg. gebracht sofort in harzige Form über. Daß die Diazomethananlagerung streng an eine ganz bestimmte Konst. gebunden ist, ergab sich bei der Einw. auf die beiden Kondensationsprodd. aus BENARYs Pyrrol mit HCl (VI.) und (VII.). Mit (VI.) trat keine Rk. ein, dagegen sofort mit (VII.) unter Verharzung und B. einer am N zweifach methylierten Verb., die sehr leicht 1 Mol. W. verlor. Aus den Rkk. wird geschlossen, daß im Bilirubin ein Teil des Moleküls die Pyrrolenyl-methan-pyrrol-Gruppierung haben muß, was mit der Möglichkeit der Darst. der Bilirubinsäure durch reduktive Aufspaltung übereinstimmt, da die Säure ein Dipyrrrolmethanderiv. ist. (FISCHER und RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 255; C. 1914. I. 1435.) Dieser ganze Teil des Bilirubins (vgl. KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 99. 97; C. 1917. I. 999) muß eine isolierte selbständige Stellung

besitzen im Gegensatz zu der Anordnung in der prosthetischen Gruppe des Blutfarbstoffes. Die ähnliche Gruppierung folgt aus der B. des Gallen- aus dem Blutfarbstoff. Die Pyrrolenylmethan-pyrrolanordnung ist 2- oder sogar 4mal im Mol. vorhanden, trotzdem findet keine Diazomethananlagerung im Gegensatz zum as. gebauten Bilirubin statt, weil der s. Bau den nachstehenden Bindungswechsel:



zuläuft. — Zur Best. von Methoxylen neben Äthoxylen und Imidmethylen auf mikrochem. Wege wurde ein Verf. ausgearbeitet.



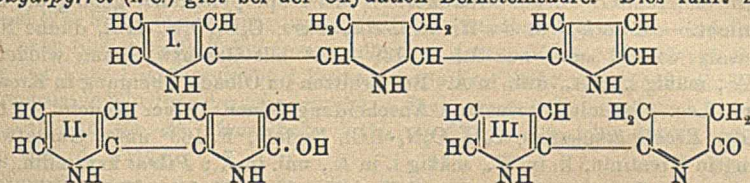
Anlagerungsprod. von Diazomethan an das *veresterte Bilirubin*, $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_6$, rotes, amorphes Pulver, enthält 3 mit HJ abspaltbare Methylene, $2\frac{1}{4}$ – $2\frac{1}{3}$ bei 140° , der Rest bei 270° abspaltbar. In Pseudomorphosen nach Bilirubin bei Einw. von Diazomethan auf eine Suspension von Bilirubin und Bilirubinammonium in Ä. bei 23° . Heftige Rk., ll. in überschüssigem Ä., daraus harzig. — BENARYS *Indigo* (l. c.) wird bei 140° leicht von HJ verseift unter Abspaltung von 2 Carboxylen, bis 300° keine weitere von Jodalkyl. Mit Diazomethan in Ä. bei 24° lebhaft Rk. unter B. eines *Prod.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, Lsg. mit W.-haltigem Ä. gefällt oder mit W. geschüttelt. Rotes Harz, ll. in A., Aceton, Bzl, Chlf., Eg., unl. W., PAe. und Alkalien: in konz. HCl gelbrot l. In äth. Pikrinsäurelsg. gelber Nd. harzig, trocken braun. In der äth. Mutterlauge bei Darst. Gemisch von W.-freiem und W.-haltigem Harz. — 2,4'-[5-Methyl-4-carboxäthyl-3-pyrrolon]-[3'-acetyltetrone Säure], (V.), $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$, aus Acetyltetrone Säureamid und Chloracetylaminocrotonsäureester mit 13% ig alkoh. KOH unter Eiskühlung. Mit HCl vorsichtig angesäuert, gelber Nd., mit W. gewaschen, dann ausgekocht. Gelbe Nadeln, aus A., wl. in Aceton, Chlf., Toluol, swl. in W. und HCl (gelb) l., ll. in Alkalien (NaHCO_3), mit Säuren wieder fällbar. Mit FeCl_3 in alkoh. Lsg. dunkelbraune Färbung. F. 190° (Zers.). Daraus *Prod.* $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$, mit Diazomethan in absol. Ä. bei 20° . Rotbraunes Harz, F. 75° (Zers.), unl. in PAe., W. und Alkalien, ll. in HCl gelb, auch in A., Chlf., Bzl. Keine FeCl_3 -Rk. — 2,2'-Bis-[3-keto-5-methyl-4-carboxäthylpyrrolin]-hydrat, (VI.) spaltet bei 140° beide Methylene ab, bis 340° kein Jodalkyl mehr. Mit Diazomethan in absol. Ä. bei 22° *Prod.* $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_3$, leicht zu pulverisierendes gelbes Harz, ll. in A., Bzl., in Eg, konz. HCl gelb, unl. in W., verd. Säuren und Alkalien. F. 73 – 74° (Zers.), in alkoh. Lsg. keine FeCl_3 Rk. Bei der Methylimidbest. totale Zers. unter B. von weiterem Jodalkyl. — [3-Oxy-5-methyl-4-carboxäthylpyrrolenyl-2]-furylmethanhydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$, mit HCl in Aceton aus dem Kondensationsprod. (KÜSTER, Ztschr. f. physiol. Ch. 121. 151; C. 1922. III. 1086). Rotbraune Nadeln, an der Luft Abspaltung von HCl unter Gelbfärbung, mit W. sofort Zers. Mit Diazomethan in Ä langsam Rk. *Prod.*, mit Na_2CO_3 und W. geschüttelt. Dunkelbraunes Harz, hält Ä. zurück, der erst bei 70° gleichzeitig unter N-Entw. entweicht. Ll. in A.,

Ä., Chlf., Bzl., unl. in W. und PAe., l. in konz. HCl beim Erwärmen. FeCl_3 -Rk. in alkoh. Lsg. positiv. — [*3-Oxy-5-methyl-4-carboxäthyl-pyrrolenyl-2*]-*oxyphenylmethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$, aus Salicylaldehyd und BENARYS Pyrrol bei 90° . Aus Eg. braungelbe Nadeln, F. 207° (Zers.), wl. in A., Ä., Bzl. und W., auch Na_2CO_3 , ll. in NaOH und Pyridin. In alkoh. Lsg. dunkelbraune FeCl_3 -Rk. — Rasche Rk. in Ä. mit Diazomethan infolge Ggw. von Phenolhydroxyl. Keine Verätherung des Pyrrolhydroxyls. Gelbes Harz, ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., unl. in Eg., W. und Na_2CO_3 , l. in konz. HCl und KOH beim Erwärmen. FeCl_3 -Rk. in alkoh. Lsg. dunkelbraun. Färbt sich beim Erhitzen dunkler, F. ca. 40° . Beim Trocknen Abgabe von N. Der Rest des angelagerten N wird sehr festgehalten. — *Carboxäthylmaleinimid*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (mit W. Weber), aus 2,5-Dimethyl-3-carboxäthylpyrrol mit CrO_3 und H_2SO_4 bei 75° . Aus Ä. farblose Nadeln, F. 115° , ll. in A. und Aceton, swl. in W., beim Verseifen B. von Maleinsäure. — *3,5-Dioxy-4-carboxäthyl-2-nitropyrrol* (III), $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2$, aus BENARYS Pyrrol oder Indigo mit HNO_2 (D. 1,4) unter 0° . Nach 10–12 Std. gelbe Lsg. unter starker Kühlung neutralisiert, dann schwach alkalisiert, mit wenig H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Ä. mit NaHCO_3 extrahiert, Lsg. schwach angesäuert und ausgeäthert. Rückstand der äth. Lsg. gelbliche Nadeln, aus Ä., dann W. Ausbeute 12% . Ll. in A., Aceton, Bzl., Essigester, farblos in den W.-freien Mitteln, in w. W. und Pyridin gelb, in Alkalien (NaHCO_3) hellrot, in verd. Säuren farblos l., wl. in k. W. und CS_2 , unl. in PAe. Zers. sich bei 100° unter starker Gasentw. FeCl_3 -Rk. in alkoh. Lsg. positiv. — *K-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{K}$, mit alkoh. KOH gelber Nd., aus sd. A. krystallisierbar. Ll. in W., verpufft bei 167° . — *Ba-Salz*, $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2)_2\text{Ba}$, gelbrote Nadeln, in W. l., verpufft bei 165° . Das Nitropyrrol gibt mit neutralem Pb-Acetat in W. keinen Nd., mit Bleiessig sofort rötlichgelber Nd. Mit CuSO_4 kein Nd., jedoch in Ggw. einer Spur NH_3 sofort grünliche, voluminöse Abscheidung. In W. färbt das Nitropyrrol Wolle und Seide gelb. Mit H_2S rasch Aufhellung der roten alkoh.-alkal. Lsg. unter B. einer farblosen S-haltigen Verb., F. 121° . — *3,5-Dioxy-2-nitropyrrol-4-carbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, beim Erwärmen des Esters mit 12% ig. NaOH bei 55 – 60° . Farblose Nadeln, zers. sich bei 124° unter starker Gasentw., farblos l. in Ä. und Aceton, gelb in W. und Pyridin, dunkelrot in Alkalien, in NaHCO_3 unter CO_2 -Entw., in Bzl., Chlf., CS_2 und PAe. unl., farblos l. in verd. Säuren. — *NH₄-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4$, aus Ä., mit NH_3 -Gas, in W. rot l. — *Ag-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Ag}_2$, dunkelroter Nd., in W. l. — *Methylester*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2$, mit CH_3OH und konz. H_2SO_4 . Aus W. farblose Nadeln, F. 112° (Zers.) Ll. in Ä. farblos, ferner in A., Essigester Bzl., CS_2 , unl. in PAe. In W. gelb l. Rkk. wie beim Äthylester. Mit Pyrrolen B. gelb gefärbte, in Ä. unl. Additionsprodd.

5-Oxy-3-methoxy-2-nitro-4-carboxäthylpyrrol, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, aus dem Äthylester mit Diazomethan, rasche Rk. Schwach gelbliche Fl., Kp. 146° , erstarrt auf Eis zu Nadeln. Sll. in A., Aceton, Bzl., unl. in W. und PAe., auch verd. KOH. — *5-Oxy-3-methoxy-2-nitropyrrol-4-carbonsäure*, beim Verseifen des Äthylesters mit 12% ig. Lauge bei 55° . Farblose Nadeln, in W. farblos l., l. in A., Aceton, Pyridin, unl. in Bzl., Chlf. und PAe. — *NH₄-Salz*, farbloser Nd. aus Ä. mit NH_3 -Gas. *Ag-Salz*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{Ag}$, farblos. — *5-Oxy-3-methoxy-2-nitro-4-carboxymethylpyrrol*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2$, aus der Säure mit Diazomethan. Farblose Fl., Kp. 145° , sll. in Ä., A., Aceton, Bzl., unl. in PAe., W. und verd. Alkalien. Keine Färbung mit alkoh. FeCl_3 . — *5-Methyl-2-nitro-3-oxy-4-carboxäthylpyrrol* (I), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, aus BENARYS Pyrrol wie (III). Farblose Nadeln, F. $100,5^\circ$ unter starker Gasentw., ll. in Ä. farblos, in W. gelb, in Alkalien rot, auch in NaHCO_3 . — *5-Methyl-2-nitro-3-oxy-pyrrol-4-carbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$, beim Verseifen mit NaOH. Aus Ä. farblose Nadeln, F. 124° unter starker Gasentw., sll. in Ä., in W. gelb, in Alkalien dunkelrot. — *5-Methyl-2-nitro-3-methoxy-4-carboxäthylpyrrol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$, aus dem Äthylester mit Diazomethan. Öl, sll. in Ä., in W. unl., in verd. Alkalien gelb l. (Ber. Dtsch.

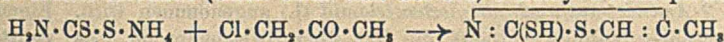
Chem. Ges. 56. 55—69. 10/1. 1923. [7/11. 1922.] Stuttgart, Lab. f. org. u. pharmaz. Chem. d. techn. Hochsch.) BENARY.

Antonio Pieroni und Aldo Moggi, *Über die Konstitution einiger Polypyrrole*. (Vgl. PIERONI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. 316; C. 1922. III. 50.) Vff. haben die Einw. von *p*-Bromphenylazoxycarbonamid (vgl. PIERONI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 30. 267; C. 1922. III. 51) auf Tripyrrol quantitativ verfolgt. Aus der Menge der entstehenden Verb. (rote Nadeln aus Bzl.) geht hervor, daß das Tripyrrol wenigstens 2 Pyrrolkerne enthalten muß, die in α - oder α' -Stellung mit einem 3. Kern verketten sind; da aus der B. von Bernsteinsäure bei der Oxydation des Tripyrrols mit Chromsäuremischung das Vorhandensein eines Pyrrolidinkerns hervorgeht, erteilen Vff. dem Tripyrrol die Formel I. Auch das Oxydipyrrrol (l. c.) gibt bei der Oxydation Bernsteinsäure. Dies führt mit den

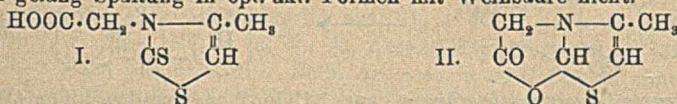


früher beschriebenen Rkk. zusammen zu Formel II. oder III. Die Verb. $C_{12}H_{17}O_3N_3$ liefert mit *p*-Bromphenylazoxycarbonamid ebenfalls $\alpha\alpha'$ -Bis-*p*-bromphenylazopyrrol und enthält nach dem Verlauf der Rk. nur einen Pyrrolkern. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. I. 381—85. Florenz, Ist. di studi sup.) POSNER.

Bertit Groth und Bror Holmberg, *Stereochemische Studien*. VII. *Über 4-Methyl-2-thiokthiazolin-3-essigsäure*. (VI. vgl. HOLMBERG, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 8, 1; C. 1922. III. 430.) Aus Chloraceton und Ammoniumdithiocarbamat erhielt MIOLATI (Gazz. chim. ital. 23. 578) 4-Methyl-2-mercaptopthiazol:



Mit der Dithiocarbaminsäureverb. des Glykokolls haben Vff. analog die 4-Methyl-2-thiokthiazolin-3-essigsäure (I.) dargestellt (thiko = thioketo). Diese mit akt. Phenäthylaminen in opt.-akt. Formen zu spalten, gelang nicht. Oxydation von I. ergab das innere Anhydrid der 4-Methyl-2-oxythiazolin-3-essigsäure (II.), in dem wegen des gemeinsamen C die beiden Ringsysteme im Winkel zueinander stehen müssen, der N ist offenbar a. Die Isolierung der Säure selbst war nicht möglich, da sie sich äußerst leicht wieder anhydriert. Das gemeinsame C-Atom in II. ist a., jedoch gelang Spaltung in opt.-akt. Formen mit Weinsäure nicht.



Veress. 4-Methyl-2-thiokthiazolin-3-essigsäure, $C_6H_7O_2NS_2$ (I.). 12 g Glykokollhydrochlorid in 10 ccm W. mit 19 g KOH in 40 ccm W. versetzt und mit 8 g CS_2 turbinert. Dann 9 g Chloraceton zugefügt, gekühlt. Prod. mit H_2SO_4 ausgefällt. Honiggelbe Täfelchen aus A., F. 193—199° (Zers.). Na-Salz, $C_6H_6O_2NS_2Na + 5H_2O$. Ba-Salz, $(C_6H_6O_2NS_2)_2Ba + 2H_2O$. Methylester, $C_8H_{11}O_2NS_2$, Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 96—97°. Salze mit *l*- und *d*-Phenäthylamin, $C_{14}H_{18}O_2N_2S_2$, F. 160 und 161—162°. — Anhydrid der 4-Methyl-2-thiokthiazolin-3-essigsäure, $C_6H_7O_2NS$ (II.), 10 g I. mit 20 ccm konz. HNO_3 und 50 ccm W. versetzt, lebhaft Rk. Filtriert, 10 g mit W. eingedampft. 10,5 g kristall. Pulver, aus W. + Aceton, F. 114 bis 115°, saures Sulfat der Zus. $C_6H_7O_2NS \cdot H_2SO_4$. Titration desselben mit $Ba(OH)_2$ u. HNO_3 (Phenolphthalein) zeigt, daß sowohl das saure Sulfat von II. als auch das Ba-Salz der zugrunde liegenden Säure hinreichend hydrolysiert sind, um

titriert werden zu können, daß dagegen die Säure selbst in merkbaren Mengen nicht nachgewiesen werden kann. Das gleiche Verh. zeigt das *Chlorid*, $C_6H_7O_2NS \cdot HCl$, aus dem Sulfat mit $BaCl_2$. Flache Prismen, ll. in W. *Freie Base II.*: Wss. Lsg. des Sulfats mit $Ba(OH)_2$ bis zur Rötung von Phenolphthalein, dann wieder mit Lsg. des Sulfats bis zur Ausfällung des Ba versetzt. Aus W. oder W. + Aceton krystallin., hygroskop. Pulver. Schm. trocken bei 165° (Zers.). Beim Erhitzen in saurer Lsg. beständig, wird sie in neutraler, noch schneller in alkal. Lsg. zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 289—98. 10/1. 1923. [18/11. 1922.] Stockholm, Organ. Lab. der Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Arthur W. Dox und Lester Yoder, *Esterifizierung von Kreatin*. Bei Einw. von trockenem HCl -Gas auf Kreatin in absol. Alkoholen tritt kein Übergang in Kreatinin ein, sondern B. der Kreatinester. Mit Isopropylalkohol gelang die B. des Esters nicht. — *Chlorhydrat des Kreatinmethylesters*, $C_6H_{11}O_2N_3 \cdot HCl$, dünne Nadeln nach Zusatz von Ä. oder aus A., F. $139-140^\circ$ mit Gasentw., dann wieder fest, sl. in W., mäßig l. in A., unl. in Ä. Bei Erhitzen im Ölbade Übergang in Kreatinin. Die verd. Lsg. gibt mit Pikrinsäure Abscheidung feiner, gelber Nadeln. — *Chlorhydrat des Kreatinäthylesters*, $C_6H_{13}O_2N_3 \cdot HCl$, Nadeln, F. 163° unter Gasentw. und Übergang in Kreatinin, ll. in W., mäßig l. in A., unl. in Ä.; *Pikrat* krystallin., wl. — *Chlorhydrat des Kreatin-n-butylesters*, $C_8H_{17}O_2N_3$, flache Nadeln, F. 138° , Zers. unter B. von Kreatininchlorhydrat ca. 150° , Löslichkeit und B. von Pikrat wie bei den vorigen. (Journ. Biol. Chem. 54. 671—73. Dez. [9/10.] 1922. Detroit, Lab. von PARKE, DAVIS and Comp.) SPIEGEL.

Eduard Kopetschni und Herta Wiesler, *Über eine neue Bildungsweise von Thiazolderivaten der Anthrachinonreihe*. Eindampfen mit alkoh. oder wss. NH_3 von 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon zur Trockne liefert über das violettblau gefärbte NH_4 -Salz das 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol (II), wobei als Zwischenprod. das nicht isolierte 2-Amino-1-anthrachinonylschwefelamid (I) angenommen wird. Einem roten Farbenumschlag zufolge verläuft die Rk. über Zwischenprodd. Zu vollständiger Rk. ist, da O_2 erforderlich, Luftzutritt und erhöhte Temp. oder Ggw. von ammoniakal. Cu-Lsg. nötig. B. von Thiazol erfolgt auch glatt bei Einw. von alkoh. NH_3 bei 100° auf 2,2'-Diaminoanthrachinon-1,1'-disulfid. Hier findet sehr wahrscheinlich intermediäre Aufspaltung des Disulfids zum Schwefelamid und Mercaptan statt. Anthrachinon-1,1'-disulfid liefert analog das bekannte Anthrachinon-1-thiazol (GATTERMANN, LIEBIGS Ann. 393. 192; C. 1913. I. 416).



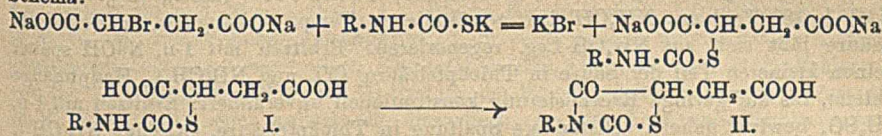
1-Mercapto-2-aminoanthrachinon, aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon (JUNGHANS, LIEBIGS Ann. 399. 319; C. 1913. II. 1676) in A. mit Polysulfid auf dem Wasserbade. Nd. des Na-Salzes, blauviolette, kupferglänzende Nadeln. In W. mit HCl zers. Disulfid beim Einleiten von Luft in die alkoh., alkal.-wss. Lsg. — 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol, $C_{14}H_9ON_2S$, aus Aceton mkr. Nadelchen, in W., A. u. Aceton zll. mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz, die auf Zusatz von Säure oder Alkali verschwindet, wl. in sd. Toluol mit gelber, in Nitrobenzol mit olivgrüner Farbe, jedoch ohne Fluoreszenz. Konz. H_2SO_4 löst kirschrot, W. fällt es unverändert in gelben Flocken. F. unscharf ca. 285° unter Dunkelfärbung u. Zers. Mit Hydrosulfid nicht verküppbar. Wolle oder Seide wird von einer salzsauren Suspension gelb angefärbt. Mit 20%ig. Oleum im Wasserbade B. einer Sulfosäure, die Wolle aus saurem Bade intensiv gelb anfärbt, ähnlich dem Chinolingelb Färbungen von nur mittlerer Echtheit. Wahrscheinlich tritt die Sulfogruppe in

3-Stellung ein, da 3-Chlor-2-aminoanthrachinon-1-thiazol (vgl. unten) nach dem gleichen Verf. nicht, mit 70%ig. Oleum nur sehr schwer, sulfuriert wird. — β -Acetylaminoanthrachinon-1-thiazol, $C_{16}H_{10}O_2N_2S$, mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 . Aus Nitrobenzol olivgelbe Nadeln, F. 294°, swl. in sd. A. oder Toluol mit schwachgelber Farbe ohne Fluorescenz. Konz. H_2SO_4 löst orangerot mit grünlicher Fluorescenz. Bei 1-std. Erwärmen am Wasserbade Verseifung zu (II.) unter Farbumschlag von orange in kirschrot. — 3,3'-Dichlor-2,2'-diaminoanthrachinon-1,1'-disulfid, aus 1,3-Dichlor-2-aminoanthrachinon mit Oxydationsmitteln [Ammonpersulfat, $K_2Fe(CN)_6$], da Luft nicht genügt; gibt mit alkoh. NH_3 bei 100° im Rohr 2-Amin-3-chloranthrachinon-1-thiazol, $C_{14}H_8ON_2ClS$, aus Nitrobenzol bläulichmetall. glänzende Prismen, F. 322–324° unter Dunkelfärbung, swl. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, wl. in sd. Xylol, zll. in Nitrobenzol olivgrün. Konz. H_2SO_4 löst intensiv fuchsinrot, mit W. bräunliche Flocken der unveränderten Verb., beim Stehen hellgrünlichgelb werdend. — Anthrachinon-1-thiazol (vgl. GATTERMANN, l. c.) aus Dianthrachinon-1,1'-disulfid analog. Nicht verküppbar. Konz. H_2SO_4 löst intensiv gelb mit schwach grünlicher Fluorescenz. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 131. II b. 33–39. Monatshefte f. Chemie 43. 81–87. 12/7. [23/2.] 1922. Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Sten Kallenberg, Stereochemische Untersuchungen der Diketothiazolidine (I).

Die Darst. opt.-akt. Diketothiazolidine gelang unter geeigneten Bedingungen durch Umsetzung von l-brombernsteinsäurem Na und Thiocarbamaten zu d-Carbaminthioäpfelsäuren und Umwandlung dieser in Diketothiazolidine durch HCl nach folgendem Schema:

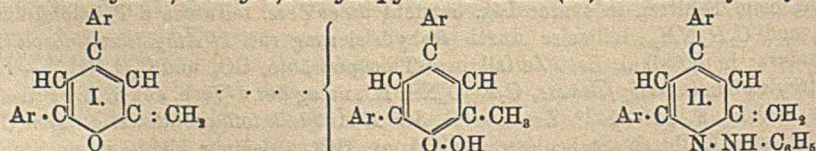


Schnelle Isolierung der Reaktionsprodd. ist erforderlich, da sie bei längerer Berührung mit HCl bald vollständig racem. werden.

Experimentelles. Kaliumsalz der N-Äthylthiocarbaminsäure, $C_2H_5NHCO \cdot SK$, B. durch Einleiten von Kohlenoxydsulfid in ein Gemisch von 12 g KOH in 100 ccm absol. A. + 11 g Äthylaminchlorhydrat, weiße Nadeln. — d-N-Äthylcarbaminthioäpfelsäure, $C_7H_{11}O_5NS$ (I.), aus vorigem und l-Brombernsteinsäure in Na_2CO_3 -Lsg. unter Eiskühlung (48 Stdn.); freie Säure mit Ä. extrahiert, Ausbeute 85–90%, Rohprod. in A.: $[\alpha]_D + 97,8^\circ$ wird durch öfteres Umkrystallisieren aus sd. Essigäther und sofortiges Wiederabkühlen bis auf $[\alpha]_D + 103,5^\circ$ gebracht, kleine Tafeln aus Essigäther, F. 134–135°, ll. in W., A., Aceton, Essigäther; wl. in Chlf. u. Bzl., unl. in CCl_4 u. PAe. $[M] + 228,9^\circ$. Beim Arbeiten in verd. Lsg. u. ohne Kühlung enthält das Reaktionsprod. außer d-Säure auch beträchtliche Mengen der Racemform. — d-Säure mit konz. NH_4OH zers. sich bei gewöhnlicher Temp. zu d-Thioäpfelsäure; beim Erhitzen in saurer Lsg. entsteht unter Zers. teilweise d-Thioäpfelsäure, CO_2 und $C_2H_5NH_2$, teilweise durch Anhydrierung rac. N-Äthylthioäpfelsäure; in w. alkal. Lsg. Zerfall in d-Thioäpfelsäure, CO_2 und $C_2H_5NH_2$. — rac. N-Äthylcarbaminthioäpfelsäure, $C_7H_{11}O_5NS$, B. analog der d-Verb. aus h. A. Prismen oder Nadeln, F. 141–142° (Zers.). — B. der N-Äthylthioäpfelsäure (II.) erfolgt aus I. durch Stehenlassen mit konz. HCl. Bei nur mehrtägigem Stehen erhält man bei Anwendung opt.-akt. Materials eine sirupartige M. mit großer spezif. Drehung, die nach ihrem Verh. bei Spaltungs- und Racemisierungsverss. aus der einen der akt. Formen der Diketothiazolidinessäure bestand; aus der d-Form von I. und konz. HCl (nach 6 Wochen) entsteht rac. N-Äthylthioäpfelsäure, $C_7H_{11}O_5NS$, aus W. weiße Prismen, F. 113–115°, ll. in h. W. A., Essigäther und

Aceton, wl. in k. W. und Bzl., unl. in CCl_4 und Lg., geht beim Behandeln mit Alkali in ein Salz der *rac.*-*Äthylcarbaminthioäpfelsäure* über; Spaltungsverss. mit aktiven Phenyläthylaminen führten zu B. der aktiven Komponenten, die aber ebenfalls sirupartig waren. Aus *l*-Phenyläthylamin und der Säure wurde ein Sirup erhalten mit $[\alpha]_D + 140^\circ$ und daneben Krystalle von *l*-Phenyläthylamin + *l*-*N*-Äthylthiothiazolidinessäure, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, F. 135—137°, die nach Zers. mit H_2SO_4 aus Ä. einen Sirup hinterließen, $[\alpha]_D - 145^\circ$. — *d*-*N*-Methylcarbaminthioäpfelsäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$, B. analog der Äthylverb., aus Essigäther mit Bzl. gefällt F. 114—116° (Zers.), $[\alpha]_D + 99,2^\circ$; $[\text{M}] + 205,5^\circ$, ll. in W., A., Aceton und Essigäther, wl. in Bzl. — *rac.*-*N*-Methylcarbaminthioäpfelsäure, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$, aus *rac.* brombernstensaurem Na und Kaliummethylthiocarbamat; aus Essigäther farblose sphär. Aggregate, F. 135—136° (Zers.). — *d*-*N*-Methylthiothiazolidinessäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$, aus der Methylverb. von I. mit HCl. Aus Bzl. Prismen, F. 101—102°, $[\alpha]_D + 208,0^\circ$; $[\text{M}] + 393,3^\circ$; ll. in W., A., Essigäther und Aceton, wl. in Bzl. u. Lg., wird durch Alkali in *rac.*-Methylcarbaminthioäpfelsäure übergeführt. Im Anschluß an diese Feststellung wurde die Racemisierungsgeschwindigkeit der *d*-*N*-Methylthiothiazolidinessäure gemessen; es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit mit wachsendem Gehalt an $[\text{H}^+]$ vermindert, durch $[\text{OH}^-]$ vergrößert wird; die Anionen scheinen einflußlos zu sein. — *rac.*-*N*-Methylthiothiazolidinessäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$, aus der Racemform von I., aus Bzl. Tafeln, F. 98—99°. — *d*-*N*-Dimethylcarbaminthioäpfelsäure, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$, aus *l*-brombernstensaurem Na und dimethylcarbaminsäurem K; beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit H_2SO_4 Prismen und Entw. von CO_2 und H_2S , aus h. W. Prismen, F. 138—139° (Zers.), $[\alpha]_D + 81,7^\circ$; $[\text{M}] + 180,6^\circ$; konz. NH_4OH bei gewöhnlicher Temp. wirkungslos, unveränderte Säure läßt sich aus NH_4OH -Lsg. regenerieren. Erhitzen mit *l*-n. NaOH spaltet einen kleineren Teil der Säure in Thioäpfelsäure, CO_2 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, Hauptmenge bleibt, bis auf geringe Racemisierung konstitutionell unverändert; Erhitzen mit *l*-n. H_2SO_4 bewirkt nahezu vollständige Spaltung in Thioäpfelsäure, CO_2 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ unter teilweiser Racemisierung, mit konz. HCl bei gewöhnlicher Temp. ist die Spaltung weniger ausgesprochen als die Racemisierung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 316—31. 10/1. 1923. [30/11. 1922.] Stockholm, Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HAB.

C. Gastaldi, Über die sogenannten Pyranhydrone. Nach der Annahme von SCHNEIDER, MEYER u. SEEBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1484. 2285; C. 1921. III. 474. 1922. I. 40) entstehen bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Anisol bei Ggw. von Sulfoessigsäure, ebenso wie bei Ggw. von FeCl_3 (DLTHEY, Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 72; C. 1916. II. 1028) *4*-Methyl-2,6-diarylpyryliumsalze, u. dementsprechend werden die aus den Pyryliumsalzen entstehenden sogenannten Pyranhydrone formuliert. Da aber Vf. kürzlich (Gazz. chim. ital. 52. I. 169; C. 1922. III. 778) gezeigt hat, daß bei den eingangs erwähnten Synthesen in Wirklichkeit *2*-Methyl-4,6-diarylpyryliumsalze entstehen, muß das mit Phenylhydrazin entstehende Prod. *2*-Methyl-4,6-diaryl-1,2-dihydropyridin-*N*-anilid (II.) sein u. die Pyranhydrone



müssen entsprechend der Formel I. als Chinhydrone einer o-chinoiden Verb. aufgefaßt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 31. I. 257—61. [2/4] 1922. Turin, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Spacu und R. Ripan, Die komplexen Ammoniakverbindungen entsprechend den komplexen Sulfaten von Magnesium. (Vgl. SPACU, Bulet. Societ. de Ştiinţe din

Cluj. 1. 247; C. 1922. III. 1045.) Vff. haben 15 Komplexsalze von Ammoniak mit Pyridin, Benzylamin u. Metallen dargestellt. — *Tetrapyridinkupferammoniumsulfat*, $[\text{CuPy}_4](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$, ist nicht koordinativ abgesättigt. Aus 5,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 30 g wasserfreiem Pyridin bei gewöhnlicher Temp., dann 30 Min. mit Rückflußkühler erwärmt. Blaues Krystallpulver. Sl. in W. unter Zers. Unl. in Methyl- und Amylalkohol, Ä., Pyridin, Toluol, Aceton usw. An der Luft unbeständig unter Abgabe von Pyridin. — *Hexaminkupferammoniumsulfat*, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2]$, durch Einwirkg. von gut getrocknetem NH_3 -Gas während 5 Stdn. auf 0,5 g $[\text{CuPy}_4](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$. Blaues Krystallpulver, l. in W. unter Zers., unl. in A., Ä., Aceton usw., l. in Essigsäure und verd. Mineralsäuren. An der Luft unbeständig unter Abgabe von NH_3 . — *Triaquotribenzylamin-kupferammoniumsulfat*, $[\text{CuBzl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$. Durch Eintragen von $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in eine Lsg. von 3 g Benzylamin in 40 ccm absol. Ä. Blaues Pulver, luftbeständig; unl. in k. W., A., Ä., Aceton, Bzn., Chlf. usw., l. in Säuren. — *Dibenzylamin-kupferammoniumsulfat*, $[\text{CuBzl}_2](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$. 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 30 g Benzylamin geben eine starke Rk. Unter Umrühren wird noch 1 g Benzylamin, schließlich 40 ccm A. zugegeben. Sehr beständig an der Luft. Unl. in W. und den üblichen Lösungsm., l. in verd. Säuren. — *Tetrapyridinkupferkaliumsulfat*, $[\text{CuPy}_4](\text{SO}_4\text{K})_2$, durch Erhitzen von 6 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 40 g wasserfreiem Pyridin. Blaues Krystallpulver. Langsam l. in W. unter Zers., unl. in A., Ä., Bzn. usw., l. in verd. Säuren. An der Luft tritt allmählicher Verlust von Pyridin ein. — *Dibenzylamin-kupferkaliumsulfat*, $[\text{CuBzl}_2](\text{SO}_4\text{K})_2$, durch Erwärmen eines Gemisches von 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 3 g Benzylamin bei 40–50° u. Kochen nach weiterem Zusatz von 1 g Benzylamin und 40 ccm absol. A. Blaues Krystallpulver, luftbeständig. Unl. in k. W. und den üblichen Lösungsm., l. in verd. Säuren unter Zers. — *Tetraquodipyridinkobaltammoniumsulfat*, $[\text{CoPy}_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$, durch 1-stdg. Erhitzen von 2 g $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$ mit 20 Pyridin bei 92–95°. Rotes Krystallpulver, l. in W. ohne Zers., aber vollständig dissoziiert. An der Luft unbeständig unter Abgabe von Pyridin. Unl. in den üblichen Lösungsm. — *Diaguodibenzylamin-kobaltammoniumsulfat*, $[\text{CoBzl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$, durch Erhitzen einer Mischung von 2 g $\text{CoSO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 3 g Benzylamin mit 40 ccm absol. A. Rotes Krystallpulver, das sich wie die vorige Verb. verhält. — *Monaquopentapyridinnickelkaliumsulfat*, $[\text{NiPy}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4\text{K})_2$. Durch 1-stdg. Kochen von 40 g wasserfreiem Pyridin mit 3 g $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4\text{K}_2)$. Grünes Krystallpulver, beständig in einer Pyridin-atmosphäre. L. in W. unter Zers., unl. in A., Ä., Toluol, Bzn. usw., l. in Mineralsäuren unter Zers. — *Diaguodibenzylamin-nickelkaliumsulfat*, $[\text{NiBzl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4\text{K})_2$. Nach dem Erwärmen von 5 g Benzylamin mit 2 g $\text{NiSO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ läßt man das Ganze unter Zufügen von 50 ccm absol. A. 20 Min. kochen. Braunes Krystallpulver, an der Luft beständig. Unl. in W. und den üblichen Lösungsm. Unter Veränderung in Säuren l. — *Tetraquodipyridinzinkammoniumsulfat*, $[\text{ZnPy}_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$. Durch 20-stdg. Einw. von 30 g wasserfreiem Pyridin auf 3,5 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 20–22°. Weißes, an der Luft unbeständiges Krystallpulver. L. in W. unter Zers., unl. in den üblichen Lösungsm. — *Tetraquopyridinzinkkaliumsulfat*, $[\text{ZnPy}_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4\text{K})_2$. Durch 34-stdg. Einw. von 20 g wasserfreiem Pyridin auf Lsg. von 3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm absol. A. Farbloses, an der Luft unbeständiges Krystallpulver. L. in W. unter Zers., unl. in A., Ä., Bzn., Chlf. usw. Unter Veränderung in Säuren l. — *Dibenzylamin-zinkkaliumsulfat*, $[\text{ZnBzl}_2](\text{SO}_4\text{K})_2$. Durch kurzes Kochen von 2 g $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 3 g Benzylamin mit 50 ccm A. Weißes, luftbeständiges Krystallpulver. L. unter Veränderung in Säuren. Bei Zimmertemp. in W. unl. — *Diaguodibenzylaminmanganammoniumsulfat*, $[\text{MnBzl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$. Durch zweimaliges Erhitzen von 2 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 3 g Benzylamin mit 40 und 20 ccm absol. A. Weißes Krystall-

pulver, luftbeständig. In W. Zers. In Säuren l. unter Veränderung. — *Tetraquodibenzylaminkadmiumammoniumsulfat*, $[\text{CdBz}_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SO}_4\text{NH}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Durch Kochen von 5 g Benzylamin u. 2 g $\text{CdSO}_4\cdot\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 40 ccm absol. A. Weißes, amorphes und luftbeständiges Pulver. L. in W. mit Hydrolyse; unl. in den üblichen Lösungsm. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 1. 473—96. Januar 1923. [10/10. 1922] Cluj; Sep. v. Vff.)

WILKE.

Edmund Langley Hirst und Alexander Killen Macbeth, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. Teil V. *Die Wirkung von Hydrazin auf die Halogenderivate einiger Ester und substituierter Cyclohexane*. (IV. vgl. MACBETH, Journ. Chem. Soc. London 121. 1116; C. 1923. I. 151.) Vff. setzen ihre Prüfung der Labilität von Halogenatomen in organ. Verb. mittels 50%ig. Hydrazinhydratlsg. im VAN SLYKE-Nitrometer (1 ccm genügt) weiter fort. — Der Einfluß einer zweiten Carboxylgruppe in α -Stellung zum N-Atom erhöht die Reaktionsfähigkeit des daran haftenden Halogens, so daß *Succinchlorimid* (dargestellt mit Verbesserungen nach BENDER [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2273], weiße krystallin. M., F. 149°) und *Succinbromimid* (F. 174°) mit Hydrazin heftig und quantitativ reagieren nach der Gleichung:



Ebenso reagiert unter N_2 -Entw. 1-Chlorpiperidin (aus Piperidin mit NaOCl -Lsg. von 2,5% verfügbarem Chlor, sehr instabiles Öl, das in 24 Stdn. Krystalle von Piperidinhydrochlorid bildet).

Die Bromierung von Acetylbernsteinsäurediäthylester (Kp.₁₂ 139°) mit 1 Mol. Br in Chlf. liefert hauptsächlich γ -Bromacetylbernsteinsäurediäthylester (vgl. RUHEMANN und HEMMY, Journ. Chem. Soc. London 71. 330; C. 97. I. 969); das Vol. des mit Hydrazin entwickelten N_2 zeigte aber noch die Ggw. von ca. 18% α -Bromacetylbernsteinsäurediäthylester an. Ebenso erwies die Hydrazinrk., daß die Bromierung von α,β -Diacetylbernsteinsäurediäthylester in der Hauptsache die γ -Dibromverb., $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br})\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, neben ca. 21% α -Dibromdiacetylbernsteinsäurediäthylester liefert. Die B. der γ -Bromderiv. bei der Bromierung der Acetylbernsteinsäureester erklären Vff. durch n. Enolisation, die zunächst die α -Bromderiv. sich bilden läßt, welche sich dann unter der Wrkg. der HBr intramolekular in die γ -Bromverb. umlagern.

Das 4-Chlor-, 4-Brom- und 4,4-Dichlor-1,1-dimethylcyclohexan-1,3-dion reagieren nicht mit Hydrazin, während das 4,4-Dibrom- (F. 144°) wie auch das 4-Chlor-4-bromderiv. (F. 138—139°) damit 1 Atom Br abspaltet. Vff. lehnen die Annahme von VÖBLÄNDER und KOHLMANN (LIEBIGS Ann. 322 239; C. 1902. II. 270), daß in diesen Dihalogenverb. ein Halogenatom am Sauerstoff sitzen soll, ab. — Cyclohexanspiro-4-chlor- und 4-bromcyclohexan-3,5-dion wirken nicht auf Hydrazin, während die 4-Chlor-4-bromverb. (zur Konst. und Verwerfung der Bromoxylformel auch hierfür vgl. NORRIS und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 119. 1199; C. 1922. I. 94) 1 Atom Br abspaltet. — Aus Malonsäuredimethylester mit 1 Mol. SO_2Cl_2 dargestellter Chlormalonsäuredimethylester (Kp.₁₄ 95°) wie daraus mit 1 Mol. SO_2Cl_2 gebildeter Dichlormalonsäuredimethylester (Kp.₁₅ 110°) wie Chlorisobernsteinsäurediäthylester (Darst. nach BISCHOFF [LIEBIGS Ann. 279. 164], Kp.₁₃ 110°) wie Äthylchlormalonsäurediäthylester (Kp.₁₆ 105°) wie α -Brom- α,α -dinitroäthan entwickeln mit Hydrazin quantitativ die ihrem Halogengehalt entsprechende Menge N_2 , während Propylchlormalonsäurediäthylester (Kp.₁₁ 120°, Kp.₁₃ 125°) in 4 Stdn. nur etwa die Hälfte gibt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2169—78. Okt. [1/8.] 1922. Univ. of St. Andrews.)

BEHRLE.

Jan Armstrong Black, Edmund Langley Hirst und Alexander Killen Macbeth, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. Teil VI. *Die Wirkung von Titanchlorür und Ammoniak auf ausgewählte Halogenverbindungen*.

(V. vgl. vorst. Ref.) Durch ca. $\frac{1}{2}$ -std. Kochen mit überschüssiger Lsg. von $TiCl_3$ in konz. HCl und Zurücktitrieren des $TiCl_3$ bezw. durch Einfließen von konz. wss. NH_3 -Lsg. auf die mit etwas W. bedeckte Substanz und Messen des entwickelten N_2 im Nitrometer werden weiterhin labile Halogenatome in organ. Verbb. untersucht. Die letztere Methode kann nicht empfohlen werden, da sie gegenüber der Hydrazinrk. zu beschwerlich ist und meist 1—4% zu niedrige Resultate liefert. — *N-Chloracetanilid*, *Acetobromamid*, *Succinchlor-* und *-bromimid*, *Benzolsulfonchloramidkalium*, *Benzolsulfondibromamid* und *p-Toluolsulfondichloramid* (*Dichloramin T*), *Brom-* und *Dibrommalonsäurediamid* spalten mit $TiCl_3$ quantitativ das Halogen unter Ersatz desselben durch H ab, ebenso auch beim Kochen *Brom-*, *Dibrom-* u. *Isobutylbrommalonsäurediäthylester*, während der Acetylbrommalonester unangegriffen bleibt und *Bromalonnethylamid* nach über $\frac{1}{2}$ Stde. mit $TiCl_3$ nur zu ca. 88% reduziert wird. Die Nitrogruppe wird durch $TiCl_3$ reduziert im *Nitromalonsäurediäthylester*, ebenso unter gleichzeitiger Halogenabspaltung im *2-Nitrotoluol-4-sulfonchloramidkalium* und *Bromnitromalonsäurediäthylester*. — Mit NH_3 reagieren stark Succinchlor- und -bromid wie auch Sulfondichloramide, während Brommalonamide, Brommalonester, Halogenderiv. von Diketonen und Kaliumverbb. von Sulfonchloramiden wie Chloramin T von wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen werden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2527—33. Nov. [22/8.] 1922. Univ. of St. Andrews.)

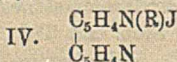
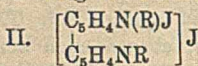
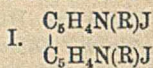
BEHRLE.

Hugh Graham und Alexander Killen Macbeth, *Die labile Natur des Halogenatoms in organischen Verbindungen*. Teil VII. *Absorptionsspektren der Halogenderivate einiger cyclischer Verbindungen und deren Verhalten gegenüber der Frage einer Sauerstoff-Halogenbindung*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Vf. weisen an Hand von in Figuren gegebenen Absorptionsspektren nach, daß VORLÄNDER (vgl. Teil V., vorvorst. Ref.) zu Unrecht in den von ihm und seinen Mitarbeitern dargestellten Halogenderiv. des Dimethyldihydroresorcins eine Sauerstoff-Halogenbindung annimmt. — *1,1-Dimethylcyclohexan-3,5-dion* zeigt starke selektive Absorption bei $1/\lambda$ 3550, die im *4-Chlor-* und *4-Bromderiv.* etwas gegen rot verschoben ist, ebenso verhalten sich die Na-Salze der 3 Verbb. entsprechend der Enolnatur. Da letztere bei den *4,4-Dichlor-*, *4,4-Dibrom-* und *4-Chlor-4-bromderiv.* wegfällt, verschwindet auch die starke selektive Adsorption, was gegen ein V. einer Sauerstoff-Halogenbindung in ihnen spricht. Genau derselbe Unterschied findet sich beim *cyclo-Hexanspirocyclohexan-3,5-dion* und seinen *4,4-Dichlor-* und *Dibromderiv.* Beim *N-Chloracetanilid*, *Succinbrom-* u. *-chlorimid*, *Chloramin T*, *Dichloramin T*, *p-Toluolsulfonamid*, dessen *2-Nitroderiv.* und deren Na-Verbb. beweisen die Absorptionsspektren, verglichen mit denen der Stammkörper, daß bei ihnen keine wesentliche Änderung der Konst. stattgefunden haben kann. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2601—8. Nov. [8/9.] 1922. Univ. of St. Andrews. Belfast, Queens Univ.)

BEHRLE.

Bruno Emmert und Julius Stawitz, *Über die Farbe der γ,γ' -Dipyridyliumhalogenide*. Von den von Vf. dargestellten γ,γ' -Dipyridyldijodalkylaten waren rot gefärbt: Methylat, Propylat, Isobutylat, Isoamylat, Benzylat und Dipyridyldijodhydrat (krystallwasserfrei); das Dijodäthylat ist orange, Dijod-sek.-hexylat und das Jodhydrat des Dipyridylmonoiodmethylats sind braunrot. Die ziemlich unbeständigen Hydrate vom Propylat, Hexylat u. Benzylat sind, ebenso wie die wss. Lsgg., gelb gefärbt; alkoh. Lsgg. der Dijodide haben gelbrote Farbe; h. konz. Lsg. des Dijodpropylats ist rot, wird beim Abkühlen aber heller. Von den untersuchten γ,γ' -Dipyridylmonoiodalkylaten sind gelb gefärbt das Methylat, Äthylat, Propylat, Isobutylat, Isoamylat und das Monojodhydrat (mit Krystallwasser); ihre wss. bezw. alkoh. Lsgg. sind hellgelb bezw. gelb. Ausgeführte Messungen bei einigen Di- u. Monojodalkylaten haben gezeigt, daß beide Gruppen weder in wss. noch alkoh. Lsg. dem BEERSchen Gesetz folgen, die Absorption nimmt mit steigender Verdünnung

anomal rasch ab. Die Dibromalkylate sowie das Dibromhydrat sind gelb gefärbt, Propylat und Isoamylat mit grünlichem Stich; die Chlorhydrate sind farblos. In Anlehnung an HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1544; C. 1919. III. 1057) betrachten Vff. die gefärbten Formen der Pyridiniumjodide als Pseudosalze (I.). Den gelben Hydraten der Dijodide wird Formel (II.) zugeteilt. Die hierdurch ausgedrückte Mischung von echter Form u. Pseudoform würde die vom wasserfreien Dijodid abweichende Farbe u. die etwa gleiche Farbe der Hydrate der Mono- und Dijodide erklären. Die Stabilisierung der Pseudoform bei den Dipyridylumjodiden

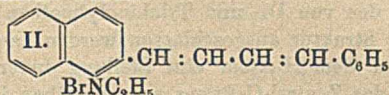
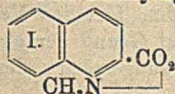


wird durch die zweite Pyridylgruppe bedingt. In den wss. und alkal. Lsgg. der Dijodide befinden sich Form (I.) (rot), Form (II.) (gelb) und (III.) (farblose echte Salzform) nebeneinander, durch Änderungen der Konz. oder Temp. wird dieses Gleichgewicht verschoben, womit sich die Farbverschiebung von Rot nach Gelb beim Verd. konz. Lsgg., die Abweichungen vom BEEBESchen Gesetz und die Farbaufhellung beim Abkühlen der konz. Lsg. des Dijodpropylats erklären lassen, sowie die gleichen Erscheinungen in den Lsgg. bei den nach (IV.) (gelb) u. (V.) (farblos) gebauten Monojodalkylaten. Den festen Dibromalkylaten wird Form (I.) oder (II.) zugesprochen, die in Lsg. mit (III.) im Gleichgewicht steht; den festen farblosen Dichloralkylaten kann Form (I.—III.) zukommen. Mono- und Dijodalkylate färben sich in verd. alkoh. Lsg. durch Zn-Staub blau, die Farbe verschwindet wieder beim Schütteln mit Luft oder durch Zugabe von Jod. Die blaue Farbe wird auf ein Chinhydrin zurückgeführt. Auf Zusatz von W. zu der blauen Lsg. fallen violette, jodhaltige Flocken aus. Gleich den Dijodalkylaten geben auch die Monojodalkylate mit KOH oder Ag₂O Blaufärbungen.

Experimentelles. γ,γ' -Dipyridyldijodhydrat, C₁₀H₁₀N₂J₂, l. in W. mit gelber Farbe, rote Prismen beim langsamen Verdunsten, l. in sd. A. Aus wss. Lsg. beim Stehen an Luft dunkle, glänzende Nadeln eines *Perjodids*. — *Monojodhydrat*, C₁₀H₉N₂J + H₂O, aus W. goldgelbe Prismen, verlieren bei 100° Kristallwasser. — *Dibromhydrat*, C₁₀H₁₀N₂Br₂, ll. in W.; aus h. verd. A. lange gelbliche Nadeln. — *Monobromhydrat*, C₁₀H₉N₂Br + H₂O, farblose, prismat. Nadeln. — *Monochlorhydrat*, C₁₀H₉N₂Cl + H₂O. — *Dijodmethylat*, l. in W. mit gelber Farbe, swl. in absol. A., l. in wss. A. mit gelbroter Farbe. — *Monojodmethylat*, C₁₁H₁₁N₂J, hellgelb, ll. in W., l. in CH₃OH, wl. in A. u. Chlf. — *Jodhydrat* des *Dipyridylmonojodmethylate*, C₁₁H₁₂N₂J₂, rotbraun, beim Stehen an Luft heller werdend. — *Dipyridyldibrommethylat*, C₁₂H₁₄N₂Br₂, aus verd. A. gelbe Prismen, ll. in W. — *Dipyridyldijodäthylat*, C₁₄H₁₈N₂J₂, aus W. orange Prismen, ll. in W., swl. in Chlf., unl. in A. — *Monojodäthylat*, C₁₂H₁₆N₂J, aus A. gelbe, glänzende Blättchen. Lsg. in W. schwachgelb, in Chlf. tiefgelb, in A. gelb. Die Extinktionskoeffizienten in wss. u. in alkoh. Lsg. werden gegeben, wie auch bei einigen anderen Derivv. — *Dipyridyldijodpropylat*, C₁₆H₂₂N₂J₂, rot, wl. in Chlf., ll. in W., CH₃OH; l. in A. u. Propylalkohol; konz. alkohol. Lsgg. rot, verd. gelb. Geht beim Liegen an feuchter Luft bei 0° in ein gelbes *Pentahydrat*, C₁₈H₂₈N₂J₂ + 5H₂O, über, das bei gewöhnlicher Temp. unter Rotfärbung Kristallwasser wieder abgibt. — *Monojodpropylat*, C₁₃H₁₈N₂J, gelb, ll. in W. u. Chlf., l. in A. — *Dibrompropylat*, C₁₆H₂₂N₂Br₂, grünstichig gelb. — *Dichlorpropylat*, aus A. weiße, an Luft zerfließende Blättchen. — γ,γ' -Dipyridyldijodmethylatjodpropylat, C₁₄H₁₈N₂J₂, aus CH₃OH rote Prismen. — *Monojodisobutylat*, C₁₄H₁₇N₂J, ll. in Chlf. — *Monojodisoamylat*, C₁₅H₁₉N₂J, etwas dunkler gefärbt als voriges. — γ,γ' -Dipyridyldijod-sek.-hexylat, C₂₂H₃₄N₂J₂, braunrot, aus dem *Dihydrat*,

$C_9H_8N_2J_2 + 2H_2O$, gelbe Nadeln, beim Erwärmen im Vakuum; geht beim längeren Kochen mit A. unter Abspaltung von Hexylen als *Dipyridyldijodhydrat* in Lsg. — *Dipyridyldijodbenzylat*, $C_{24}H_{22}N_2J_2$, ll. in h. W. als Hydrat, in h. A. wl. mit rotgelber Farbe; *Hydrat* ist sehr unbeständig. — *Dibrombenzylat*, $C_{24}H_{22}N_2Br_2$, kristallisiert aus W. als hellgelbes *Tetrahydrat*, $C_{24}H_{22}N_2Br_2 + 4H_2O$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 83—91. 10/1. 1923. [9/11. 1922.] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

William Hobson Mills und **Frances Mary Hamer**, *Die quaternären Salze der Chinaldinsäure*. Da *Chinaldinsäure* im Gegensatz zur isomeren *Cinchoninsäure* (vgl. CLAUS, LIEBIGS Ann. 270. 345) mit CH_3J u. $(CH_3)_2SO_4$ nicht reagiert, so wurden aus dem Methylsulfat des Methylesters *Chinaldinsäuremethylhalogenide* bezw. andere Salze und *Chinaldinsäuremethylbetain* (I.) gewonnen. Da aber der *Chinaldinsäuremethyl ester* andererseits weder C_2H_5J , noch $(C_2H_5)_2SO_4$ addierte, mußte zur Erzielung entsprechender N-Äthylverb. *Cinnamylidenchinaldinäthylbromid* (II.) mit sd. verd. HNO_3 zu *Chinaldinsäureäthylnitrat* oxydiert werden. Da letzteres besser durch Oxydation des *Pinacyanols* erhalten wird (vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1550; C. 1921. I. 735), stellen Vff. zur Bekräftigung ihrer l. c. gegebenen Konst. des *Pinacyanols* fest, daß bei der Oxydation des 1,1'-Diäthylcarbocyaninbromids (= *Pinacyanol*) mit HNO_3 *Chinolin-2-aldehydäthylnitrat* entsteht, das durch sein Phenylhydrazon identifiziert wurde.

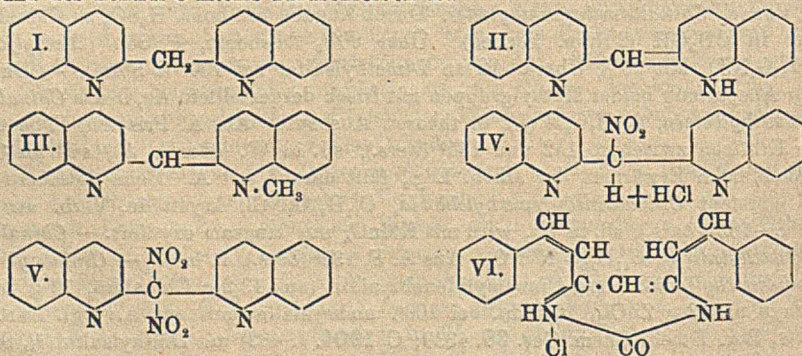


Verss. *Chinaldinsäuremethyl ester*. Durch Zugabe von konz. H_2SO_4 zu *Chinaldinsäure* in CH_3OH (2 Stdn. kochen). Über 80% Ausbeute, F. 86°. *Methyljodid*, $C_{15}H_{15}O_2NJ$. Mit 10% Überschuß an Dimethylsulfat bei 100° (2 Stdn.). — Daraus unter Abspaltung beider Methylgruppen mit frisch dargestelltem Ag_2O das *Chinaldinsäuremethylbetain*, $C_{11}H_9O_2N$ (I.), in theoret. Ausbeute. Aus A. Prismen, F. je nach dem Erhitzen zwischen 142 und 145° (Zers.), sl. in W. oder h. A., swl. in Chlf. Dunkelt beim Erwärmen der alkoh. Lsg., fällt daraus mit Ä. Beim Ansäuern mit HCl entsteht *Chinaldinsäuremethylchlorid*, $C_{11}H_{10}O_2NCl$, kristallin. Verb. aus A., F. 158—165° (Zers.), sl. in W., wird mit $KMnO_4$ nur langsam oxydiert. — *Chinaldinsäuremethylnitrat*, $C_{11}H_{10}O_2N \cdot NO_2$. Aus A. F. 133° (Zers.), ll. in W. — *Cinnamylidenchinaldinäthyljodid*. Aus *Cinnamylidenchinaldin* (aus 13,2 g *Chinaldin*, 12 g *Zimt aldehyd* und 3 g $ZnCl_2$, 10 Stdn. bei 100°, umkristallisieren aus A.; vgl. RENZ u. LOWE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4330; C. 1904. I. 462) mit Diäthylsulfat $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 110—135°, Lösen des roten Nd. in h. wss. A. und Zufügen einer konz. wss. KJ-Lsg. — *Cinnamylidenchinolinäthylbromid*, $C_{31}H_{20}NBr$ (II.). Darst. wie beim Jodid. Aus A. rote Krystalle, F. 213—214°. — *Chinaldinsäureäthylnitrat*, F. 108 bis 109°. — *Chinaldinsäureäthylchlorid*, $C_{15}H_{15}O_2NCl$. Aus der vorigen Verb. mit überschüssiger, mit SO_2 gesätt. konz. HCl. Aus A. fast farblose Krystalle, F. 150° (Zers.) unter vorherigem Dunkeln, sl. in W. Auch hieraus mit Ag_2O das *Chinaldinsäuremethylbetain* (I.), F. 146—148° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 2008 bis 2014. Okt. [19/8.] 1922. Cambridge, Univ.)

BEHRLE.

Günther Scheibe, *Über die Farbe der Di- und Trichinoly-2-methane und ihrer Abkömmlinge*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3158; C. 1923. I. 88.) In den vom Vf. dargestellten *Di-* und *Trichinoly-2-methanen* liegen Körper vor, bei denen sich der Übergang von der Leukobase zur Farbbase durch Platzwechsel eines H-Atoms ohne Oxydations- und Reduktionsvorgang vollzieht; rote und weiße Form der Verb. haben gleiche Zus. und gleiches Mol.-Gew., die Extinktionskoeffizienten beider Formen sind dieselben, gleichgültig von welcher Form man ausgeht. Der weißen Form des *Dichinoly-2-methans* entspricht Formel I.; die für die

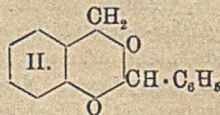
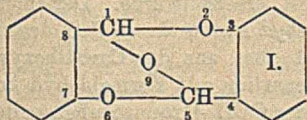
rote Form aufgestellte Formel II. genügt nicht allen Eigenschaften. Aus dem Gegensatz zwischen den Absorptionskurven der Base II. und dem *N-Methylchinoxalindin* (III.) folgert Vf., daß der freien Base nicht die rein chinoide Formulierung zukommt; das H-Atom der Base ist weder am Zentralkohlenstoff, noch an einem der Stickstoffatome in gewöhnlicher Bindung befestigt. Säuresalze der Formel IV., die im Gegensatz zu V. noch gelb gefärbt sind, zeigen, daß H hier noch in der Bindungssphäre des Zentralkohlenstoffatoms sitzt, ein Umstand, der aber nicht bei allen Verb., in denen solch wanderndes H-Atom angenommen wird, geltend gemacht werden kann. Die nichtchinoide Struktur der Farbsalze zeigt sich auch in für arom. Pyridinkerne charakterist. Rkk.; *Chinocyanine* mit einer CH_3 -Gruppe in 2- oder 4-Stellung in jedem Pyridinkern lassen sich mit 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ kondensieren. Bei den Farbsalzen des *Dichinoly-2-methans* ist sowohl die Tiefe des Absorptionsbandes, als auch seine Feinstruktur von den Pyridinkernen abhängig, wie ein Vergleich mit dem *Monochlorhydrat des Acetylaceton dianilids* zeigte, das dieselbe N-C-Kette, jedoch ohne Pyridinring, hat wie das Monochlorhydrat des *Dichinoly-2-methans*. Ringschluß zwischen zwei N-Atomen, sowie seitlich hängende konjugierte Äthylengruppen, wurde untersucht am *Monochlorhydrat der Dibenzalverb. des Acetylacetonharnstoffs* (VI.). Dieses zeigte Fluorescenz, aber nicht den Einfluß des Pyridinkerns auf die Absorption. Aus den Ergebnissen der Unters. folgert Vf., daß bei den von Di- und Trichinolymethan sich ableitenden farbigen Verb. die chinoide Struktur ausgeschlossen werden kann, und daß auf Grund der chem. Umsetzungen dem H-Atom eine Stellung innerhalb der Wirkungssphäre der beiden N- und des Zentral-C-Atoms zuzuschreiben ist.



Experimentelles (mit R. Pflock, K. Scholl und E. Friedel). *Dichinoly-2-methan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$, dargestellt nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3158; C. 1923. I. 88); die Rk. wird durch Ggw. geringer Mengen HCl begünstigt. *Dinitrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$, 2HNO_3 . Darst. mit konz. HNO_3 , glänzende, weiße Blättchen, alkoh. Lsg. auf Wasserbad erwärmt gibt *Mononitrat des Mononitrodichinoly-2-methans*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$, gelbe Tafeln, Zers. bei 145° , l. in NaOH , woraus bald ausfällt *Na-Salz der Mononitroverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3\text{Na}$, gelb, F. 282° . Hieraus freie *Mononitroverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$, aus A. gelbe Nadeln, F. 200° , lagert 1 Mol. HNO_3 und 1 Mol. HCl an, gibt beim Erwärmen mit HNO_3 in Eg. *Dinitrodichinoly-2-methan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, aus A. Prismen, F. 140° , unl. in HCl u. NaOH . — *Acetylverb. des Trichinoly-2-methans*, $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, aus Aceton, F. 190° , Prismen. — *Trichinoly-2-brommethan*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$, aus Pyridin mit A. gefällt, weiß. ll. in Aceton und Bzl., Zers. durch Säuren unter Rotfärbung, F. 169° ; *Dipikrat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_5\text{Br}$. — *Äthyläther des Trichinoly-carbinols*, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, durch Kochen von $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$ mit alkoh. KOH, F. 179° , daneben der Analyse nach noch *Äther aus 2 Mol. Carbinol*. — *p-Dimethylaminobenzalpicolin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$, aus α -Picolin und p-Dimethylaminobenzaldehyd mit ZnCl_2 (200°) hellgelbe Krystalle,

F. 139°, gibt mit Säuren durch Alkali zerlegbare Farbsalze. Einw. von HNO_3 auf die sauren Lsgg. führt zu den einfachen Farbsalzen gleich gefärbten Prodd., die gegen Alkali beständig sind; wahrscheinlich ist hier B. von Nitrosaminen. — *Chlorzinkdoppelsalz des Acetylaceton dianils*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$, ZnCl_2 , Zers. bei 256°; durch NH_4OH Zers. in Öl, das sich spaltet in *Anilin* und das *Monoanil*; letzteres mit salz. Anilin in A. gekocht gibt *Monochlorhydrat des Dianils*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$, aus A. gelbe Prismen, F. 218°. — Zu den Beobachtungen von O. STARCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 704; C. 1909. I. 1243) ist nachzutragen, daß im Licht hergestellte u. daher gelbe Krystalle des *Acetylacetonharnstoffs* bei 95° zu farbloser Fl. schmelzen u. bei ca. 100° unter Gelbfärbung wieder fest werden. — *Salzsaures Salz der Dibenzalverb. des Acetylacetonharnstoffs*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$ (VI.), zeigt gelbe Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 137—48. 10/1. 1923. [14/11. 1922.] Erlangen, Inst. f. angew. Ch.) HA.

Roger Adams, M. F. Fogler und C. W. Kreger, *Die Struktur des Disalicylaldehyds*. Vf. zeigen, daß dem *Disalicylaldehyd* die Struktur eines *Dibenzo-2,6,9-bisdioxans* (I) zukommt. Er bildet sich in fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von einem Tropfen Mineralsäure auf die Lsg. von Salicylaldehyd in Essigsäureanhydrid. — Aus Salicylaldehyd und Benzaldehyd entsteht *2-Phenyl-1,3-benzodioxan* (II).



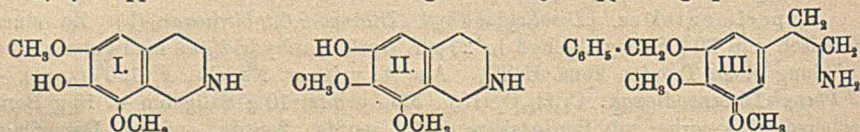
Experimentelles. *Disalicylaldehyd* (*Dibenzo-2,6,9-bisdioxan*) (I). Zu einem Gemisch von 30 g Salicylaldehyd in 25 g Essigsäureanhydrid gibt man unter starker Kühlung einen Tropfen konz. H_2SO_4 . Aus A. prismat. Nadeln, F. 130° (korr.). — *2-Phenyl-1,3-benzodioxan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (II). Man erhitzt 10 g Saligenin u. 10 g Benzaldehyd, das vorher mit Benzoesäure gesätt. wurde, 2 Stdn. auf dem Dampfbad; nach 2-std. Stehen bei Zimmertemp. schüttelt man mit 300 ccm 5%ig. NaOH aus und kühlt dann in Eis ab. Zur Reinigung löst man 3 g in 70 ccm 95%ig. A. + 30 ccm W. unter Erwärmen auf. F. 54°. L. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1126—33. Mai 1922. [21/12. 1921.] Urbana [Illinois], Univ.) SONN.

B. Douris und G. Beytout, *Quecksilberverbindungen des Hexamethylen-tetramins*. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus den Komponenten in schwefelsaurer Lsg. Wird oberhalb 100° wasserfrei, F. 177° (Zers.), wl. in W. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$. Aus h. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lsg. und sehr konz. Hexamethylen-tetraminlsg. Zers. sich gegen 216°. Hg ist mit H_2S , nicht dagegen mit NH_3 und KJ nachweisbar. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{Hg}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Aus k. gesätt. Lsgg. der Komponenten. Zers. gegen 120°. Hg ist nachweisbar durch H_2S und NH_4SH , nicht durch NH_3 . Bei intravenöser oder intramuskulärer Injektion dieser Salze wurden die schädlichen Wrkkg. des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nicht beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 107—9. 8/1. 1923. [26/12.* 1922].) RICHTER.

J. Gadamer, *Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt Heß und Ottomar Wahl: „Die Konstitutionen des Scopolamins und Scopolins. Der Hofmannsche Abbau des Scopolins. (VI. Mitteilung über das Scopolin).“* Im Hinblick auf die Mitteilungen von HESZ und WAHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1979; C. 1922. III. 830) und HESZ (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 393; C. 1921. III. 790) stellt Vf. den tatsächlichen Entwicklungsgang der Scopolamin- und Scopolinforschung richtig und erhebt Einspruch gegen die von HESZ erhobenen Einwände gegen die von Vf. und HAMMER (Arch. der Pharm. 259. 110; C. 1921. III. 1029) mitgeteilten Ergebnisse und Fol-

gerungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 130–31. 10/1. 1923. [13/9. 1922.] Marburg, Pharmaz.-Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Ernst Späth und Hans Böder, *Über die Anhaloniumalkaloide*. IV. *Die Synthese des Anhalamins*. (III. vgl. Monatshefte f. Chemie 42. 263; C. 1922. III. 271.) Vf. konnten das *Anhalamin* synthet. darstellen und damit die noch offene Frage nach der Stellung der nichtmethylierten phenol. OH-Gruppe im Sinne der Formel II. lösen. Zunächst wurde Verb. I. synthet. gewonnen; dieselbe war aber mit Anhalamin nicht identisch. Die Darst. des als Ausgangsmaterial benötigten 3,4-Dimethyläthergallussäurealdehyds aus Vanillin gelang nicht. 5-Nitrovanillin ließ sich zwar durch Erhitzen des trockenen K-Salzes mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ methylieren, lieferte aber bei der Red., Diazotierung und Verkothen unter Wiederabspaltung einer CH_3 -Gruppe anscheinend 3-Methyläthergallussäurealdehyd. Die genannte Methylierungsmethode dürfte sich in allen Fällen empfehlen, wo das Arbeiten in wss. Lsg. erfolglos ist. Die Darst. des gewünschten Aldehyds gelang durch Red. des 3,4-Dimethyläther-5-carbäthoxygallussäurechlorids mit H_2 u. Pd-BaSO₄. Die 5-Carbäthoxyverb. des 3,4-Dimethyläthergallussäurealdehyds ließ sich mit Nitromethan kondensieren u. spaltete bei der Red. zum Aminoäthan gleichzeitig die COOC_2H_5 -Gruppe ab. Bei der Kondensation mit Formaldehyd entstand dann Anhalamin; in besserer Ausbeute, als die COOC_2H_5 -Gruppe, durch den Benzylrest ersetzt wurde. Der hierfür nötige 3,4-Dimethyläther-5-benzyläthergallussäurealdehyd konnte durch Red. des zugehörigen Säurechlorids nicht erhalten werden, wohl aber aus der Carbäthoxyverb. durch Verseifen u. Benzylieren. Nach der Kondensation mit Formaldehyd konnte dann die C_7H_7 -Gruppe mit HCl ohne Verseifung der OCH_3 -Gruppen abgespalten werden.



Versuche. β -3,5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3,4,5-trioxyphenylpropionsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Aus der entsprechenden Zimtsäure (Carbäthoxysinapinsäure) mit H_2 u. Pd. Krystalle aus A. + W., F. 167–169°. Entsteht auch aus Carbäthoxysyringaldehyd durch Kondensation mit Malonsäure, Hydrierung und CO_2 -Abspaltung. — Amid, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$. Krystalle aus Toluol, F. 122–123°. Liefert mit Br u. KOH nicht das entsprechende Amin, sondern nur β -3,5-Dimethyläther-3,4,5-trioxyphenylpropionsäureamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$. Krystalle, F. 153–154°. — 3,5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3,4,5-trioxy- ω -styrol, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Aus Carbäthoxysyringaldehyd, Nitromethan und KOH. Gelbe Krystalle aus A., F. 167°. Liefert mit Zn-Staub und Eg. 3,5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenylacetaldoxim, das nicht rein dargestellt wurde, und mit Na-Amalgam α -3,5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl- β -aminoäthan (im Original steht irrtümlich: 3,4-Dimethoxy-5-carbäthoxy-; d. Ref.). Öl. — Chlorhydrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$, HCl. Krystalle. — Pikrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$. Gelbe Krystalle aus verd. A., F. 200° (Zers.). — Chlorplatinat, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$, H_2PtCl_6 . — Liefert mit Formaldehyd und Na_2CO_3 6,8-Dimethoxy-7-carbäthoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin. Öl. — Chlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{NCl}$. Krystalle aus verd. HCl. Bei der Verseifung entsteht 6,8-Dimethoxy-7-oxyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (I). Krystalle aus Essigester, F. 166 bis 167°. Gibt mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 6,7,8-Trimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, Krystalle, F. 211–212°.

5-Nitroveratrumaldehyd, aus dem trocknen K-Salz des Nitrovanillins u. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ bei 170°. Fast farblose Krystalle aus verd. A., F. 91–92°. Der zugehörige Aminoaldehyd scheint unbeständig zu sein und wurde nur als Sn-Doppelsalz isoliert, als solches diazotiert und verkocht. Es entstand der 3(?)-Monomethyläther des Gallusaldehyds, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4$. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 132–133°. — 3,4-Dimethyläther-

gallussäure, $C_9H_{10}O_5$. Aus Gallussäure mit $(CH_3)_2SO_4$ und durch Verseifung des zunächst entstehenden Esters, F. 193—194°. — *3,4-Dimethyläther-5-carbäthoxygallussäure*, $C_{13}H_{14}O_7$, mit Chlorkohlensäureester. Krystalle aus A. + W., F. 117—118°. — *Chlorid*, $C_{13}H_{13}O_6Cl$. Krystalle aus PAe., F. 45—46°. — *3,4-Dimethyläther-5-carbäthoxygallusaldehyd*, $C_{12}H_{14}O_6$, mit H_2 und Pd-BaSO₄. Krystalle aus A. + W., F. 60—60,5°. Gibt mit $NaOC_2H_5$ *3,4-Dimethyläthergallusaldehyd*, $C_9H_{10}O_4$. Krystalle aus Bzn., F. 62—63°. — α -*3,4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-3,4,5-trioxyphenyl- β -nitroäthylen*, $C_{18}H_{15}O_7N$. Krystalle aus A. + W., F. 96°. — α -*3,4-Dimethyläther-5-oxyphenyl- β -aminoäthan*. Amorphe M., nicht rein erhalten. Gibt mit Formaldehyd *Anhalamin (7,8-Dimethoxy-6-oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin)* (II). — *3,4-Dimethyläther-5-benzyläthergallussäure*, $C_{16}H_{16}O_5$. Aus 3,4-Dimethyläthergallussäure und Benzylchlorid. Krystalle aus A., F. 170—172°. — *3,4-Dimethyläther-5-benzyläthergallusaldehyd*, $C_{15}H_{16}O_4$, analog dargestellt. Krystalle aus Bzn., F. 54°. α -*3,4-Dimethyläther-5-benzyläther-3,4,5-trioxyphenyl- β -nitroäthylen*, $C_{17}H_{17}O_6N$, F. 104 bis 105°. — α -*3,4-Dimethyläther-5-benzyläther-3,4,5-aminoäthan*, durch Red. mit Zn-Staub und dann mit Na-Amalgam, CO₂-anziehendes Öl. — *Pikrat*, $C_{23}H_{24}O_{10}N_4$, gelbe Krystalle, F. 163°. — Gibt durch Kondensation mit Formaldehyd und Behandeln mit 16%ig. HCl *Anhalamin*, Krystalle, F. 187—188°. — *Chlorhydrat*, F. 256 bis 258°. — *Pikrat*, 234—236°. — *m-Nitrobenzoylverb.*, F. 173—175°. (Monatshefte f. Chemie 43. 93—111. 12/7. [23/2.] 1922. Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

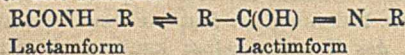
J. Herzig, *Zur Kenntnis des chinesischen Tannins*. Die Zweifel an dem einheitlichen chem. Charakter des chines. Tannins sind schon durch FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2813; C. 1922. III. 1053) einigermaßen beseitigt worden. Vf. ist es gelungen, chines. Tannin annähernd quantitativ in *Methylotannin* überzuführen u. dessen chem. Individualität fast zur Gewißheit zu machen, so daß auch an der Einheitlichkeit des Tannins selbst kaum noch gezweifelt werden kann. Ferner konnte er als erster den *Pentamethyl-m-digallussäuremethylester* direkt aus dem Tannin erhalten.

Verss. Vf. hat zunächst ein sehr reines chinesisches Tannin (Präparat von FREUDENBERG) wie früher (vgl. HERZIG u. TSCHERNE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 989; C. 1905. I. 933) methyliert. Das Rohprod. war im Gegensatz zu früher in k. CH₃OH fast unl., Rohausbeute 70—75% des Tannins. Das reine *Methylotannin* hatte die Methoxylzahl 38,09%, u. $[\alpha]_D^{26} + 12,44^\circ$, die Mutterlauge substanz immer eine höhere Methoxylzahl (41—43%), wahrscheinlich infolge Umesterung. — Ein anderer Vers. verlief indessen ganz abweichend. Rohprod. ganz in CH₃OH l., Methoxylzahl 43,29%. Nach längerer Zeit waren wenig Krystalle von *Trimethyläthergallussäuremethylester* heraussublimiert. Durch CH₃OH ließ sich kristallisierter *Pentamethyl-m-digallussäuremethylester*, $C_{20}H_{22}O_9 = C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot COOCH_3$, isolieren, F. 124—127°. — Das Diazomethan schien demnach eine Verunreinigung zu enthalten, welche eine Umesterung oder Hydrolyse vor der Methylierung bewirkte, u. wurde durch zweimalige Fraktionierung der äth. Lsg. mit Hilfe von Deplematoren gereinigt. Nun betrug die Ausbeute an rohem in CH₃OH unl. Methylotannin beispielsweise 95,4% des Tannins, die Methoxylzahl 38,28%, $[\alpha]_D^{24} + 12,75^\circ$. Vf. hat ein solches Präparat durch Kristallisieren aus CH₃OH in 4 Fraktionen zerlegt, der Methoxylgehalt der 1. u. 4. Fraktion wurde übereinstimmend zu 38,05% und 38,08% gefunden. — Verss. mit einem chinesisches Tannin von MERCK verliefen ganz analog. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 221—28. 10/1. 1923. [16/11. 1922.] LINDENBAUM.)

Karl Freudenberg und **Wilhelm Szilasi**, *Zur Kenntnis des chinesischen Tannins. Berichtigung*. Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2813; C. 1922. III. 1053) beschriebene Darst. des *hochdrehenden Tannins* gelingt nur dann, wenn man das Roh-tannin vom Drehungswert $+90^\circ$ längere Zeit in wss. Lsg. mit Ton-

erde in Berührung läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 406. 10/1. 1923. [7/12. 1922].) RICHTER.

Elrid Gordon Young, *Das Drehungsvermögen von krystallisiertem Ovalbumin und Serumalbumin*. Da die Anwesenheit von Salzen das Drehungsvermögen der Eiweißkörper beeinflusst, untersuchte Vf. den Zusammenhang zwischen Drehung u. $[H^+]$. Das *Ovalbumin* wurde folgendermaßen gewonnen: das mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällte u. getrocknete Eiweiß wurde in W. wieder gel., noch einmal mit reinstem $(NH_4)_2SO_4$ gefällt, 1 Stde. auf dem W.-Bad erhitzt, dann gekühlt, mit gehärtetem Filtrierpapier abfiltriert, mit k. W. sulfatfrei gewaschen und in einem Pt.-Tiegel im LOTHAR MEYERSCHEN Luftbad bei 110° getrocknet. Die Entfernung der letzten Spuren Sulfat ist sehr schwierig und erfordert bei dauerndem Waschen 4 Tage. Vom Protein geht hierbei nichts verloren. Wegen dieser umständlichen Prozedur wurde ein Teil des Materials nach folgendem Verf. zubereitet: die Fällung wurde am isoelekt. Punkt, $p_H = 4,74$, in einer Pufferlsg. aus Essigsäure u. CH_3COONa ausgeführt. 5 ccm n. Essigsäure + 5 ccm n. CH_3COONa wurden auf 50 ccm aufgefüllt, 0,5 g Albumin, in 5–10 ccm W. gel., hinzugefügt und durch $\frac{1}{3}$ -std. Erwärmen auf dem W.-Bad koaguliert. Dann wurde gekühlt, filtriert und gewaschen. $[\alpha]_D^{15}$ beider Präparate ist $= -30,81^\circ$, $[\alpha]_E^{15} = -37,53^\circ$. Geringere $[H^+]$ verringert $[\alpha]$, höhere $[H^+]$ konnte nicht angewandt werden, da sonst eine Ausflockung oder wenigstens Trübung eintritt. Einzelheiten über die Drehung bei wechselnder $[H^+]$ sind aus den beigefügten Tabellen ersichtlich. Bei Alkalizusatz trat zunächst immer ein starker Rückgang der Drehung auf, welcher dann später etwas zurückging u. sich schließlich auf einen konstanten Wert einstellte, woraus Vf. auf ein tautomeres Gleichgewicht folgender Art schließt:



Krystallisiertes Serumalbumin: Pferdeserum wurde bei -4° in das 3-fache Vol. A. eingegossen, der Nd. nach 24 Stdn. abfiltriert, bei -4° dreimal mit 95%ig. A. einmal mit abs. A. u. zweimal mit abs. Ä. gewaschen; dann wurde noch 15 Stdn. im Soxhlet mit Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 7,4%. Aus dem Extraktionsäther fielen beim Abkühlen Cholesterinester aus. Das Präparat wurde frei gefunden von Cholesterin, Lipoiden, Fett, Proteinabbauprodukt. u. Glucose. Der Aschegehalt war 1,34%. Die Krystalle zeigten bei $p_H = 4,8$ $[\alpha]_D^{18} = -62,8^\circ$, $[\alpha]_E^{18} = -78,3^\circ$. Bei einer zweiten Methode wurde das Serum mit Ä. gewaschen, dann mit gesätt. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. gefällt und nach 4–5 Stdn. abfiltriert. Das Filtrat wurde nun vorsichtig mit verd. H_2SO_4 oder Eg. gefällt bei $p_H = 6,0$. Die erhaltenen Krystalle zeigten $[\alpha]_D^{18} = -62,8^\circ$, $[\alpha]_E^{18} = -78,4^\circ$. Nach der ersten Krystallisation bleibt eine Substanz zurück, die teils aus Phosphatiden, teils aus Cholesterinestern besteht. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 93. 15–35. 2/1. 1922. [6/7. 1921.] Cambridge, Univ., Biochem. Lab.) LANGER.

Elrid Gordon Young, *Über die Gerinnung von Proteinen durch Sonnenlicht*. (Vgl. vorst. Ref.) In der früheren Arbeit hatte Vf. beobachtet, daß nach der A.-Ä.-Methode oder durch direkte Krystallisation gewonnenes Serumalbumin unter der Einw. des Sonnenlichtes innerhalb 2 Stdn. einen reichlichen Nd. zeigt. Ebenso verhielt sich Ovalbumin, übrigens auch intensivem Bogenlicht gegenüber nach Ausschaltung der infraroten und ultravioletten Strahlen. Serumalbumin ist weit sensibler gegenüber dem Licht als Ovalbumin. Der Gerinnungsvorgang hat vieles gemeinsam mit der Hitze gerinnung u. verläuft in zwei Rkk., einer primären chem. Veränderung (Denaturierung) und der Ausfällung (Flockenbildung). Die primäre Rk. geht einher mit Steigerung der Viscosität und des Drehungsvermögens, sowie einer Abnahme der Oberflächenspannung. Säuren und Alkalien steigern die Geschwindigkeit der primären Rk. Während der letzteren werden H-Ionen entfernt,

wenn p_H auf der Säureseite des isoelekt. Punktes liegt. Fällt sie auf die Alkali-seite, so werden OH-Ionen entfernt. Ist die Lsg. frei von Elektrolyten, so tritt die zweite Rk. nicht ein. Bringt man aber die Lsg. auf den isoelekt. Punkt des Albumin $p_H = 4.8 - 5.4$, so folgt die zweite Rk. Der gebildete Nd. geht auf Zusatz von Säure oder W. im Überschuß wieder in Lsg. Beschleunigt wird die Rk. durch Zusatz von Aceton, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, KSCN. Unter gewissen Umständen ist das zweite Stadium reversibel. Erklärt wird der Vorgang durch die Fähigkeit des Albumins, geladene Ionen immer wieder aufzunehmen, solange die Agglutination nicht zu weit vorgeschritten ist. Die primäre Rk. beruht wohl auf einer internen Dehydratation, wobei das Licht, ähnlich wie Wärme ein Katalysator ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 93. 235—48. 1/3. 1922. [6/7. 1921.] Cambridge, Univ., Biochem. Lab.)

LEWIN.

Janet H. Clark, *Über die Wirkung von ultraviolettem Licht auf Eiweißalbumin in Beziehung zum isoelektrischen Punkt.* Die Absorption von ultravioletten Strahlen von einer Wellenlänge unterhalb $300 \mu\mu$ führt gewöhnlich zur Emission von Elektronen, wobei eine negativ geladene Substanz ihre Ladung verliert, eine nicht geladene positive Ladung annimmt. Nach einer Theorie des Vf. wächst die Zahl u. Geschwindigkeit der emittierten Elektronen im Verhältnis zur Abnahme der Wellenlänge. Jede Substanz besitzt eine photoelekt. Schwelle, die sich mit Veränderungen in Oberflächenzuständen verschiebt. Die Annahme einer Emission von Elektronen sucht Vf. an Verss. mit Eiereiweiß zu erhärten. Die von Globulinen befreite Albuminlg. wurde 2 Tage hindurch gegen dest. W. dialysiert. Die Lsg. hatte $p_H = 6.2$. Vf. stellte Lsgg. von $p_H = 4.0$ bis 8.2 her, die der Strahlenwrkg. durch Quarz ausgesetzt wurden. Lsgg. mit $p_H = 4.0, 4.8, 7.2, 7.6$ und 8.2 blieben klar, solche mit $p_H = 5.6, 6.2$ und 6.8 wurden nach Bestrahlung von 20 Min. trübe. Die Trübung nahm mit der Dauer der Bestrahlung zu. Die Lsg. mit $p_H = 6.2$ wurde dick und milchig, gab aber keinen Nd. Nach Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ erhält man mit Lsgg. von $p_H = 6.2$ u. 6.8 Ndd., die ein klares, nach ausreichender Bestrahlung albuminfreies Filtrat liefern. Bei der Lsg. von $p_H = 4.0$ wird durch Halbsättigung mehr Albumin nach der Bestrahlung ausgefällt als vorher. Nach Vf. handelt es sich bei B. des Nd. nicht um eine Umwandlung von Albumin zu Globulin, wie dies von SCHANZ (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 311; C. 1922. I. 595) behauptet wird, vielmehr nimmt das Albumin eine positive Ladung an u. wird dann durch Halbsättigung wie Globulin ausgefällt. Die Strahlung bewirkt ein stärkeres Aggregat der Albuminteilchen, wenn sie negativ geladen sind, eine größere Dispersion, wenn die Teilchen ungeladen oder positiv geladen sind. Der Zusammenhang zwischen der $[H^+]$ und der elektr. Ladung der kolloiden Teilchen wurde bei einer Lsg. von $p_H = 7.2$ gezeigt, die nach 4stdg. Bestrahlung $p_H = 6.8$ hatte. Sensibilisatoren können die Lichtwrkg. verzögern oder beschleunigen. Auf Zusatz von Eosin, Erythrosin oder Bengalrot zu einer Albuminlg. von $p_H = 4.8$ bildet sich nach Bestrahlung ein Nd., der sich bei gleichem p_H ohne Sensibilisatoren nicht bildet. Der Sensibilisator scheint die photoelekt. Schwelle nach der höheren Wellenlänge zu verschieben. (Amer. Journ. Physiol. 61. 72—79. 1/6. [7/3.] 1922. JOHNS HOPKINS Univ.)

LEWIN.

Vila, *Über die Isolierung der Globuline aus Pferdeserum.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1131; C. 1922. III. 747.) Das mit dem gleichen Vol. W. verd. Serum wird mit 3 Voll. Aceton bei -10° geschüttelt und nach Zentifugieren decantiert. Verd. man nach Beseitigung des Acetons bis zum ursprünglichen Vol., so hat man eine klare Lsg. der Proteine von annähernd der Viscosität des Serums. Die Isolierung der Globuline erfolgt durch $\frac{1}{100}$ -n. HCl in optimaler Menge, die Vf. als $\frac{1}{1350}$ -n. HCl ermittelte. Eine zweite Globulinfraction gewinnt man nach Beseitigung

der Säure durch nochmalige Behandlung mit Aceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 728—31. 23/10. 1922.)*

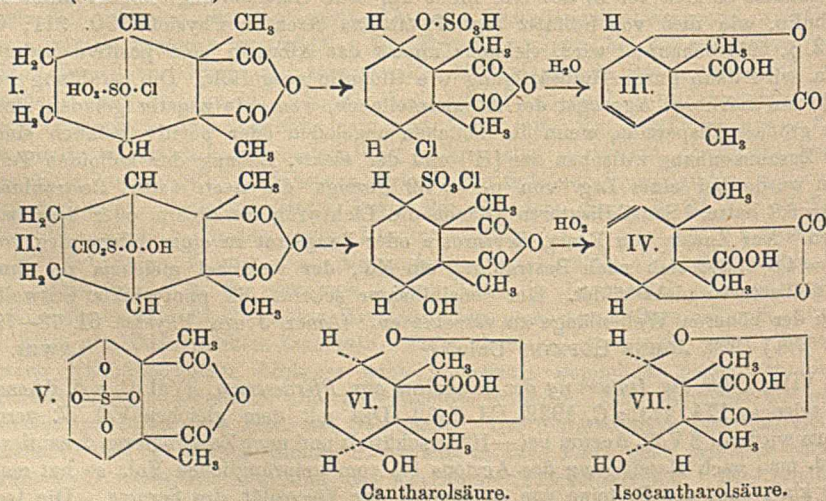
LEWIN.

Heinrich Lüers, *Berichtigung zur Arbeit „Über die Identität von Hordein und Bynin“*. Die früher (Biochem. Ztschr. 96. 117; C. 1919. III. 680) angegebenen Werte sind zum Teil mit einem Berechnungsfehler behaftet und deshalb für Bynin bzw. Hordein wie folgt zu korrigieren: Histidin-N 1,03 (0,93)%, Amino-N im Filtrat der Basen 51,00 (53,85)%, Nichtamino-N darin 15,07 (12,49)%. Hinzu kommt Lysin-N mit 0,39 (0,18)%. (Biochem. Ztschr. 133. 603—4. 15/12. [5/8.] 1922.)

SPIEGEL.

J. Gadamer und B. Schittny, *Beiträge zur Kenntnis des Cantharidins*. (10. Mitteilung über Cantharidin.) (9. vgl. GADAMER, Arch. der Pharm. 258. 171; C. 1921. I. 411.) Über die B. der Cantharsäure aus Cantharidin unter dem Einfluß von Chlorsulfosäure nach dem Verf. von ANDERLINI u. GHIRA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1996) hat DANCKWORT (Arch. der Pharm. 252. 663; C. 1915. I. 203) unter Benutzung der Äthernatur des Cantharidins eine Theorie aufgestellt, die in Anlehnung an das von MCINTOSH (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1013; C. 1905. II. 960) aus Ä. und Chlorsulfosäure erhaltene Additionsprod. die intermediäre B. von Oxoniumsalzen annimmt. Auf die jetzt sichergestellte Formel des Cantharidins angewandt, sollen danach 2 Körper I. und II. entstehen, die bei dem Aufgießen des Reaktionsprod. auf Eis über die Zwischenprod. in III. bzw. IV. übergehen sollten.

Verss., diese Annahme als zutreffend experimentell zu beweisen, haben zu keinem Ziele geführt. Das Auftreten von verhältnismäßig kleinen Mengen Cl-haltiger Säuren kann die 1. Rk. weder beweisen noch ausschließen. Der beim Aufgießen des Reaktionsprod. auf Eis entstehende Nd. besteht nur zum Teil aus Cantharsäure; die Hauptmenge ist ein neuer S-haltiger Körper, $C_{10}H_{12}O_7S$, der sich vom Cantharidin durch Mehrgehalt von SO_2 unterscheidet. Nach seinem Verh. ist dieses „Cantharidinsulfat“ wie Cantharidin selbst das Anhydrid einer zweibas. Säure. Die SO_2 -Gruppe ist neutralen Charakters und muß esterartig gebunden sein. Der Verb. kommt Formel V. zu. Die Ausbeute an „Cantharidinsulfat“ ist groß genug, um die Annahme zu rechtfertigen, daß die Cantharsäure auf dem Umwege über das Sulfat entsteht (VI. und VII.).



Cantharolsäure.

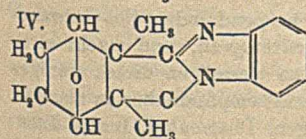
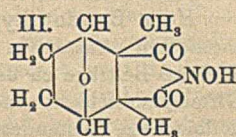
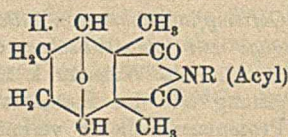
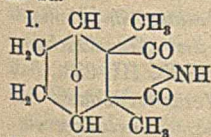
Isocantharolsäure.

Die Konst. der Isocantharolsäure folgt aus der B. aus dem Disulfat und der Möglichkeit, sie in d- u. l-Form zu spalten, während bei der Cantharolsäure aus

der Überführbarkeit in nur eine opt.-akt. Form auf die s. Anordnung des Hydrates der Säure geschlossen werden mußte. Auch ging die akt. Cantharolsäure durch Einw. von Hydroxylionen in die inakt. Form wieder über. Die vorliegenden akt. Isocantharolsäuren hingegen waren auch in alkal. Lsg. unbegrenzt beständig. Sie müssen daher auch in ihrer Hydratform als gebaut sein, mit anderen Worten: Die Hydroxylgruppen müssen in cis-trans-Stellung stehen. Diese ist bei der Konst. des Cantharidins aber nur möglich, wenn in irgendeiner Phase der B. eine WALDENSche Umkehrung eintritt.

Aus einem Gemisch verschiedener gebauter gechlorter Körper ließ sich eine einheitlich gebaute Säure herausarbeiten, die ein wichtiges Bindeglied bildet, die *Hydrochlorcantharsäure*, $C_{10}H_{13}ClO_4$, F. 215–220°, bei 240° stürmische Gasentw., $[\alpha]_D = \pm 31,7^\circ$. Verhält sich abweichend von der Hydrobrom- und Hydrojodcantharsäure bei der pyrogenen Zers., was auf einen geometr. anderen Bau schließen läßt. (Arch. der Pharm. 260. 172–98. 8/12. [20/5.] 1922. Marburg, Univ., Chem.-pharm. Inst.) DIETZE.

J. Gadamer, *Über Cantharidid und stickstoffhaltige Abkömmlinge des Cantharidins*. (11. Mitteilung über Cantharidin.) (10. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von *Cantharidid*, $C_{10}H_{14}O_8$, geschah nach dem Verf. von SABATIER mit reduziertem Ni bei 200–210°, die Trennung von unverändertem Cantharidin mittels Ä. Ausbeute quantitativ. F. 129–130°. Reagiert nicht mit NH_3 (wie Cantharidin). — Die N-haltigen Derivv. des Cantharidins wurden bisher unter dem Gesichtswinkel betrachtet, den die von H. MEYER aufgestellte Lactonsäureformel des Cantharidins bot. Nachdem die Konst. des Cantharidins als Säureanhydrid sichergestellt ist, erschien die Durchsicht der N-Derivv. notwendig, um festzustellen, in welcher Weise sich diese Verb. von der Anhydridformel ableiten lassen, bezw. zu welchen weiteren Folgerungen damit nicht ohne weiteres zu vereinbarende Verb. zwingen würden. Zur ersteren Gruppe gehören das *Cantharidinimid* und die alkylierten, bezw. acylierten Cantharidinimide u. die Prodd. der Einw. von aliph. Diaminen u. Phenylhydrazin. Dem Cantharidinimid und seinen Derivv. kommen die Formeln I. und II. zu.



Während die Konst. der meisten von ANDERLINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 485), SPIEGEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1468. 2956) und H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 18. 393; C. 97. II. 770) beschriebenen Verb. ohne weiteres aus ihrer Bildungsweise u. ihren chem. Eigenschaften

abgeleitet werden kann, trifft dies bei einer 2. Gruppe von N-haltigen Derivv. des Cantharidins nicht zu. Zur Ermittlung ihrer Konst. waren besondere Verss. erforderlich. Dies gilt bis zu einem gewissen Grade schon für Cantharidinimid und Cantharidoxim, $C_{10}H_{13}O_4N$. — Dem Cantharidoxim kommt die Formel III. zu, es ist also ein völliges Gegenstück des Cantharidinimids. In beiden ist der N außerordentlich festgebunden. Die Erwartung, daß es sich durch Red. nach LADENBURG in das auch aus dem Imid darstellbare Oxycantharimidin umwandeln lassen würde, fand keine Bestätigung; es wurden in der Hauptsache nur 2 H-Atome angelagert. — *o-Phenylendiaminderivat*. Für die von ANDERLINI dargestellten Kondensationsprodd. des Cantharidins mit aromat. o-Diaminen, die sich z. B. nach der Gleichung: $C_{10}H_{13}O_4 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{16}H_{16}O_2N_2$ (Formel im Original falsch) + $2H_2O$ bilden,

ist eine Konst.-Formel bisher nicht aufgestellt worden. Vf. fand für das o-Phenylendiaminderiv. die Konst. IV. (Arch. der Pharm. 260. 199—229. 8/12. [22/8.] 1922. Marburg, Univ., Pharm.-chem. Inst.) DIETZE.

E. Biochemie.

Bruno Heymann, *Zum 40jährigen Gedenktage der Entdeckung des Tuberkelbacillus*. Schilderung des ersten Vortrages von ROBERT KOCH über seine bahnbrechende Entdeckung in der Berliner Physiolog. Gesellschaft am 24/3. 1882. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 88. 337—51. 30/6. [24/3.*] 1922. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

W. Mestrezat, Pierre Girard und V. Morax, *Experimentelle Untersuchungen über die Durchlässigkeit der Zellen für Ionen. Die Durchlässigkeit der Cornea ist eine elektive Ionendurchlässigkeit*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 144; C. 1922. III. 1055.) Die früheren Ergebnisse über die Durchlässigkeit der Hornhaut für von außen nach innen gehende Ionen werden bestätigt, und es wird an frisch enucleierten Augen gezeigt, daß bei Aufnahme durch die Gefäße Erscheinungen derselben Ordnung auftreten. Es muß die Durchlässigkeit des lebenden Gewebes, sehr wahrscheinlich auch diejenige der Zellwände als eine im wesentlichen elektive Ionendurchlässigkeit gedeutet werden. (C. r. soc. de biologie 87. 227—30. 24/6.* 1922.) SPIEGEL.

Pierre Girard, *Zur Notiz von L. Lapicque über den Mechanismus des Stoffaustausches zwischen der Zelle und der Umgebung*. (Vgl. LAPIQUE, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1490; C. 1922. III. 1055.) Vf. weist darauf hin, daß er schon früher die Osmose mit elektrostat. Faktoren in Zusammenhang gebracht habe. Sobald sich in einer der beiden Fl. p_H von der Neutralität entfernt, entsteht in der Trennungsmembran ein Potentialgefälle. Es lassen sich in vitro unter elektrostat. Bedingungen in Analogie zu den Befunden von LAPIQUE paradoxe Störungen im osmot. Gleichgewicht hervorrufen. Eine Messung des osmot. Druckes einer lebenden Zelle hält Vf. für unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 64—65. 3/7. [27/6.*] 120. 10/7. 1922.) LEWIN.

Hans Handovsky, *Die Giftempfindlichkeit von Zellen als Funktion ihres kolloidchemischen Zustandes. Beiträge zur physikalischen Chemie der Arzneiwirkung*. Weitere Beiträge zu dem Satz (vgl. Klin. Wchschr. I. 1541; C. 1922. III. 833), daß Giftempfindlichkeit und Vergiftung mit der Stabilität und Veränderlichkeit des kolloidchem. Zustandes der Protoplasmakolloide verknüpft sind. Rohrzucker vermehrt den Gelzustand in der wohl ständig hin- und herpendelnden Sol-Galwandlung des Protoplasmas, vermindert also dessen Dispersitätsgrad, und macht es so für oberflächenaktives Gift weniger empfindlich. Salze vermögen dieses weniger dispers gewordene Protoplasma wieder disperser und damit empfindlicher zu machen. (Kolloid-Ztschr. 30. 336—41. Mai. [22/3.] 1922. Göttingen, Pharmakol. Inst.) LIES.

I. Pflanzenchemie.

R. Massy, *Über die Unterscheidung der flüssigen Teere von Juniperus oxycedrus (Oleum cadinum) und von Cedrus atlantica*. (Vgl. Chimie et Industrie 8. 464; C. 1923. I. 123.) Bei der Dest. einer Mischung aus je 50 ccm Teer und 25 ccm 5%ig. NaOH mittels W.-Dampf aus dem Ölbad bei 120° und Auffangen von je 1500 ccm Destillat geben die Teere von Juniperus oxycedrus Fraktionen mit $[\alpha]_D = -5,4$ bis $-12,6^\circ$, die aus Cedrus atlantica solche mit $[\alpha]_D = +23,6$ bis $+43,3^\circ$. Diese Zahlen stellen keine Grenzwerte dar, dienen aber gut zur Unterscheidung der beiden Teerarten. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 622—25. Dezember 1922. Rabat.) DIETZE.

Heinrich Lüers und Max Landauer, *Der isoelektrische Punkt des pflanzlichen*

Albumins „*Leucosin*“. Nach Besprechung der Theorie des isoelekt. Punktes und den Methoden zu seiner Best. prüfen Vf. dieselben an dem pflanzlichen Albumin Leucosin. Es wurde durch Extraktion von 12 kg Gerstenmehl mit 20 l dest. W. und durch Ausflockung mit Ammonsulfat gewonnen. Zur Reinigung wurde dieses Koagulum anfangs gegen fließendes W., dann gegen dest. W. unter Toluol 50 Tage dialysiert, bis die Leitfähigkeit auf $8,9 \cdot 10^{-5}$ gesunken war und der Proteingehalt 0,318% betrug. Zur Einstellung der $[H^+]$ dienten Acetatpuffer. In der Nähe des isoelekt. Punktes wurde die $[H^+]$ elektrometr. nachgeprüft. Das Optimum der Hitzeoagulation lag nach 20 minutenlangem Erhitzen auf $54,05^\circ$ bei der $[H^+]$ $2,6 \cdot 10^{-5}$. — Bei den Kataphorservers. ergab sich folgendes: bei $[H^+] > 4,0 \cdot 10^{-5}$ wandert das Leucosin an die Kathode, bei $[H^+] < 1,2 \cdot 10^{-5}$ an die Anode. In dem Mittelgebiet waren die Resultate nicht eindeutig. Das Mittel aus allen Verss. führt für den isoelekt. Punkt zu dem Wert $2,8 \cdot 10^{-5}$. (Spannung 110 Volt; Dauer der Überführung 1–2 Stdn.). — Das Optimum der Alkoholfällung liegt gleichfalls bei $2,7 \cdot 10^{-5}$. — Das Minimum der inneren Reibung wurde bei $[H^+] 2,3 \cdot 10^{-5}$ (18°) gefunden. Das Maximum der Oberflächenspannung der Leucosinlg. lag nach stalagmometr. Messungen bei $[H^+] 2,2 \cdot 10^{-5}$. Aus allen diesen Messungen ergibt sich als Mittelwert für den isoelekt. Punkt des Leucosins $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Daraus berechnet sich für die relative Acidität des Leucosins $\frac{k_a}{k_b}$ nach der Formel:

$$[H^+]_{iso} = \frac{k_a}{k_b} \cdot k_w$$

(k_a = Säuredissoziationskonst., k_b = Basendissoziationskonstante des Leucosins, k_w = Ionenprod. des W. = $0,73 \cdot 10^{-14}$) der Wert $8,6 \cdot 10^4$. — Hinsichtlich des isoelekt. Punktes stimmen die Albumine des Serums, der Pflanzen und der Hefe nahezu überein, auch in der chem. Zus. sind keine nennenswerten Unterschiede zu konstatieren; trotzdem weichen die 3 Proteine in ihren biol. Eigenschaften stark voneinander ab. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 341–47. 1/8. [24/6.] 1922. München, Univ. u. Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.) OHLE.

Karl Cederquist und Bror Holmberg, *Über eine neue Verbindung aus Nadelholzdestillaten*. Aus einem aus 80% Kiefern- u. 20% Fichtenholz erhaltenen Holzessig war ohne Neutralisation der Holzgeist abdest. worden. Nach Übertreiben des Acetons u. Alkalisieren wurde nach Entfernung der Hauptmenge an CH_3OH in den Kondensatoren eine klebrige M. von Nadeln beobachtet. Durch Dampfdest. gereinigt: farbloses Öl, zu weißen krystallin. Krusten erstarrend, von terpenartigem Geruch. Kp. ca. 258° , swl. in W., ll. in organ. Lösungsmm. Lange farblose Prismen aus A., F. $69-70^\circ$. Opt. inakt. Besitzt Aldehyd- oder Ketoncharakter, löst sich zwar nicht in Bisulfat, reduziert aber ammoniakal. Ag-Lsg. Wird von Br in Chlf. angegriffen, von Oxydationsmitteln nur langsam. Empir. Formel: $C_{12}H_{16}O$. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{16}ON_2$. Nadeln oder Prismen, F. $198-199^\circ$. — *Oxime*, $C_{12}H_{17}ON$. 1. Prismen, F. $110-113^\circ$. Aus der Mutterlauge: 2. Nadeln aus A., F. $85-86^\circ$. Die Verb. hat also in Bezug auf die CO-Gruppe a. Struktur. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 293–300. 10/1. 1923. [18/11. 1922] Perstorp, Essigfabrik. Stockholm, Organ. Lab. der Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Walter Stiles, *Über den Saugdruck in der Pflanzenzelle. Eine Notiz zur Nomenklatur*. An Stelle der von URSPRUNG und BLUM vorgeschlagenen Bezeichnung Saugkraft möchte Vf. den Ausdruck Saugdruck vorschlagen, weil damit mehr als sonst die quantitativen Verhältnisse des physikal. Vorgangs zum Ausdruck gebracht werden. (Biochemical Journ. 16. 727–28. [4/8.] 1922. Reading, Univ. College.) LEWIN.

C. Gabriel, *Über die halophile Flora der Salzquellen von Barjols*. In der Gegend von Barjols (Var) gibt es 3 Salzquellen mit einem Gehalt von 3,39, 3,74 bzw. 4,426 g NaCl. Ihre Flora zeigt maritime Formen wie *Juncus spinosus* L. u. *Plantago maritima* L., ferner findet man *Phragmites vulgaris*, *Juncus tomasinii* var. *gallicus*, *Scirpus holoschaenus* L., *Sonchus maritimus* L., *Plantago coronopus*, *Helosciadium nodiflorum*, *Chara fragilis* und *Chara fetida* nehmen in dem Salz. ganz verkümmerte Formen an. (C. r. soc. de biologie 87. 848—50. Juli-Sept. [15/9.*] 1922. Marseille.) SCHMIDT.

C. Gabriel, *Anpassung eines an der Erde kriechenden Steinleberkrautes (Pellia falroniana Raddi) an das Leben in salzigem Wasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt 2 Formen dieses Lebermooses, die n. *crispa*, und eine im W. lebende, *fluitans*, von denen die erstere nicht in 4‰ig. NaCl-W., die andere nicht in Süßw. gezogen werden konnte, dagegen jene wohl in 1,2‰ig., diese in 2,40‰ig. NaCl-Lsg. (C. r. soc. de biologie 87. 850—52. Juli-Sept. [15/9.*] 1922. Marseille, École de méd.) SCHMIDT.

Harry Lundin, *Ein Beitrag zur Kenntnis der proteolytischen Enzyme des Malzes*. Um direkt auf die praktische Mälzarbeit anwendbare Ergebnisse zu erhalten, wurde nicht mit gereinigten oder konz. Enzympräparaten gearbeitet, sondern mit den techn. Prodd. oder deren wss. Extrakten. Untersucht wurden 1. bei 50° getrocknetes Grünmalz vom Pilsner Typus, 2. bei 100° fertig gedarrtes Malz derselben Art und 3. die davon stammenden Malzkeime. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im Malz finden sich sowohl *Peptasen* wie *Tryptasen*, während in den Malzkeimen pept. Enzyme fehlen. Die Malzpeptase hydrolysiert die Proteine des Malzes und Thymolgelatine zu Albumosen und Peptonen, greift dagegen Eialbumin und daraus hergestelltes Acidalbumin nicht an. Die optimale [H⁺] liegt beim Grünmalz bei p_H 3,2—3,4 und beim Malz bei p_H 3,7—4,3. Die Neutralsalze haben mit Ausnahme von CaCl₂ u. MgCl₂, die eine merkliche Hemmung der Enzymwirksamkeit verursachen, einen sehr unbedeutenden Einfluß. Die Malzpeptase kommt als Sekretionsenzym vor; ob auch pept. Endoenzyme vorhanden sind, ist nicht festgestellt worden. Die effektive Enzymkonz. ist beim Grünmalz größer als bei Malz. Die Malztryptase greift weder die eigenen Eiweißstoffe des Malzes, noch Acidalbumin noch Thymolgelatine an, wohl aber WITTE-Pepton, das jedoch auch nicht vollständig bis zu den Aminosäuren abgebaut werden kann. Die optimale [H⁺] liegt bei 37° bei p_H 6,2—6,4. Ob es zu den trypt. oder erept. Fermenten zu rechnen ist, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. — Die Malzkeimtryptase hydrolysiert die Proteine des Malzes, Thymolgelatine u. WITTE-Pepton, aber nicht Acidalbumin. Die optimale Wirksamkeit liegt bei p_H 6,2—5,4, bei der Gelatinespaltung bei p_H 6,3—7,3. Für die Wrkg. der Neutralsalze gilt das oben Gesagte. — Die Eiweißautolyse in Malz und Malzkeimen, die von diesen Enzymen bewirkt wird, kann nur bei solchen [H⁺] eintreten, die die gleichzeitige Wirksamkeit der in Betracht kommenden Fermente zulassen. Die optimale [H⁺] beträgt bei Malz p_H 4,3 bis 5,0 für Grünmalz p_H ca. 4,4 und für Malzkeime p_H ca. 6,3. (Biochem. Ztschr 131. 193—218. 11/8. [15/4.] 1922. Zentrallab. der A. G. Stockholmer Brauereien.) OHLE.

K. George Falk und Grace Mc Guire, *Untersuchungen über Enzymwirkung XXI. Bananengel und Bananensucrase*. (XX. vgl. FALK, NOYES u. SUGIURA, Journ. Biol. Chem. 53. 75; C. 1922. III. 930.) Die Eigenschaften der aus Bananextrakt mit Ca-Salzen und Alkali bzw. mit Pankreatin oder Bananensaccharase gewonnenen Gele (vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 437; C. 1922. I. 1414) wurden untersucht mit dem Ergebnis, daß bei B. der Gele und bei den Enzymwrkkg. verschiedene Substanzen beteiligt sein müssen, obwohl beide Phänomene durch Kochen aufgehoben werden. (Journ. Biol. Chem. 54. 655—69. Dezember [11/10.] 1922. New York, ROOSEVELT Hosp.) SPIEGEL.

Otto Warburg und Erwin Negelein, *Über den Energieumsatz bei der Kohlen-säureassimilation*. Vf. bestimmen den Bruchteil (U/E) der absorbierten Strahlungsenergie, die bei der CO_2 -Assimilation in chem. Energie verwandelbar ist. Die Assimilation findet in besonderen Organen, den Chromatophoren, statt, während der umgekehrte Vorgang, die Atmung, in allen Teilen der Zelle u. zu jeder Zeit vor sich geht. Assimilation u. Atmung sind nicht von einander trennbar. Mißt man den O_2 -Verbrauch in Dunkeln, dann den O-Wechsel bei Bestrahlung, so kann durch Kombination die durch Bestrahlung entwickelte O_2 -Menge, aus der die chem. Arbeit berechnet wird, bestimmt werden. Der Energieumsatz bei der CO_2 -Assimilation ist keine Konstante, sondern stark vom Zustand der Zelle abhängig. Die Assimilation ist ein Vorgang an Grenzflächen. Die in W. unl. Chromatophorenfarbstoffe sind mit dem farblosen Gerüst des Chromatophors zu einem festen Adsorbens verbunden. An der Grenze dieses gefärbten Adsorbens gegen den farblosen wss. Inhalt des Chromatophors ist die CO_2 adsorbiert und wird die von den Farbstoffen aufgenommene Energie auf sie übertragen. Geb. oder kolloidal verteilte Chromatophorenfarbstoffe sind nicht imstande, bei Bestrahlung CO_2 zu spalten. (Naturwissenschaften 10. 647—53. 28/7. [22/5.*] 1922. Berlin-Dahlem.) WI.

Norman M. Comber, *Die Assimilation mineralischer Pflanzennährstoffe*. Vf. folgert aus der von anderen Autoren nachgewiesenen Aufnahme kolloidaler Substanzen durch die Pflanzen und aus dem Verh. der Wurzelhaare im Boden, daß im Boden die Nährstoffaufnahme durch die Wurzeln nicht wie aus wss. Nährslgg. erfolgt, sondern die Wurzelhaare mit dem Boden und anderen mineral. Partikeln ein einheitliches System bilden und die Lsg. der letzteren durch die organ. Substanz der Wurzelhaare bewirkt wird. (Journ. Agricult. Science 12. 363—69. Okt. [11/8.] 1922. Leeds, Univ.) BERJU.

Marcel Mirande, *Über die Bildung von Anthocyanin in den Schalen gewisser Lilienzwiebel unter dem Einfluß des Lichts*. Die losgelösten Zwiebelschalen der weißen und der Mastagionlilie färben sich am Lichte rot. Es bildet sich spontan ein Anthocyanin, das nach Vf. vermöge seiner osmot. Kraft dazu dient, die losgelösten Schalen frisch zu erhalten. Nur dann nämlich kommt es an den Schalen zur Entw. von Bulbillen, die sich lange frisch erhalten und zu neuen Pflanzen heranwachsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 429—30. 4/9. 1922.*) LEWIN.

Marcel Mirande, *Über den Einfluß des Lichts auf die Bildung von Anthocyanin in den Zwiebelschalen der Lilie*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei direktem Sonnenlicht kommt es nicht zur B. des Anthocyanins u. bei diffusum Licht nur bei geringerer Intensität. Ultraviolette Strahlen hemmen die Entw. des Farbstoffs. Am wirksamsten sind im Spektrum Blau und Indigo, weniger wirksam Rot (α), gar nicht Grün (ϵ). (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 496—98. 25/9. [18/9.*] 1922.) LEW.

Marcel Mirande, *Über die Beziehung zwischen der relativen Acidität der Gewebe und der Gegenwart von Anthocyanin in dem Lichte ausgesetzten Zwiebelschalen der Lilie*. (Vgl. vorst. Ref.) In den abgetrennten Schalen tritt infolge Oxydation B. von Säure ein, und zwar ganz allgemein infolge der Verletzung eine mit der Pigmentb. zusammenhängende Säurebildung. Das V. von Oxydase ist aber nur an die Anthocyanin bildenden Zellen geknüpft. Die allgemeine Säurebildung muß also ohne Zusammenhang mit der Oxydase erfolgen. Immerhin ist aber festzustellen, daß bei der Synthese von Anthocyanin die Oxydation eine Rolle spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 711—13. 23/10. 1922.*) LEWIN.

Edmond Gain, *Über die verkümmerten Pflänzchen aus auf 100—150° erhitzten Sonnenblumensamen*. Die aus so behandelten Samen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1031; C. 1922. III. 679) gezogenen Pflänzchen zeigen deutliche Karenzerscheinungen, die durch mineral. Ernährung (KNOOPsche Lsg.) anscheinend erheb-

lich gemindert werden. (C. r. soc. de biologie 87. 1205—6. 9/12. [28/11.*] 1922. Nancy) SPIEGEL.

A. Trillat, *Über den Einfluß der Feuchtigkeit und des Bläschenzustandes auf die Diffusion von Mikrocentröpfchen in der Luft.* Die von einem Pulverisator ausgeschleuderten Tröpfchen haben eine meist über 2—3 μ hinausgehende Oberfläche und fallen in einer Entfernung von mehreren m nieder. Ein kleiner Teil leichterer Tröpfchen verbreitet sich nach allen Richtungen durch Diffusion in der Luft. Die Bläschenform hat einen großen Einfluß auf die Dauer der Suspension der Tröpfchen in der Luft. Die Diffusion nimmt zu in dem Maße, wie die relative Feuchtigkeit sich der absol. nähert, und erreicht ihr Maximum bei Übersättigung. Der Transport der Teilchen findet in erhöhtem Maße nach der kälteren Seite statt. Mikroben können sich nach diesen Unterss. auf bedeutende Strecken durch die Luft verbreiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 328—31. 7/8. [24/7.*] 1922.) LEWIN.

E. Wiegert, *Über die Verwendung von Pilzextrakt an Stelle von Fleischextrakt bezw. Fleischwasser zur Herstellung von Bakteriennährböden.* Nach früheren unbefriedigenden Ergebnissen mit Pilznährböden erreichte Vf. günstige, als er zerkleinerte Pilze mehrere Stdn. in einem Kochkolben im Dampftopf kochte und die hierbei ausgeschiedene Fl. zum dunkelbraunen Extrakt eindickte, von denen 1 bis 2% neben 1% Pepton und 0,5% NaCl den Nährböden zugesetzt wurden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 89. 109—10. 18/11. 1922. Bakteriolog. Inst. der Landwirtschaftskammer f. d. Provinz Sachsen.) SPIEGEL.

Erich Zdansky, *Untersuchungen über den Stoffwechsel der Bakterien. I. Die Bedeutung freier Aminosäuren, demonstriert an der Indolreaktion.* Sowohl bei *Bact. coli* als bei *Vibrio cholerae* trat in Kulturen mit Pepton ROCHE Indol bedeutend früher auf und erreicht es auch meist weit höhere Konz. als in solchen mit Pepton WITTE. Die Ursache wird hauptsächlich in dem höheren Gehalte des ersten Präparats an *Tryptophan* gesehen, das nicht nur in Polypeptidform, sondern auch als freie Aminosäure darin vorhanden ist. Das präformierte *Tryptophan* dürfte die Quelle für das in den ersten Stdn. des Bakterienwachstums auftretende Indol sein. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 89. 1—3. 18/11. 1922. Basel, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

John W. Churchman, *Die umgekehrte selektiv-bakteriostatische Wirkung des Säurefuchsin.* (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 317; C. 1923. I. 169.) Die Wrkg. auf GRAM-positive und -negative Arten ist umgekehrt derjenigen des Gentianaviolett (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 33. 227; C. 1923. I. 202), nämlich fast ausschließlich gegenüber den negativen. Daß die SO_3H -Gruppe den Unterschied bedingt, wird weiterhin durch Verss. mit *Chromotropssäure*, *Äthyl- und Phenolsulfosäure* wahrscheinlich gemacht. Bakteriostat. und baktericide Auswahl gehen beim Säurefuchsin nicht, wie bei Gentianaviolett, einander parallel. (Journ. Exp. Med. 37. 1—10. 3 Tafeln. 1/1. 1923. [19/7. 1922.] New York, CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

J. de Necker, *Über die Adsorption des bakteriophagen Prinzips durch die Kolloide.* Das lyt. Prinzip verhält sich gegen Kolloide wie ein unorganisiertes Ferment. Seine Wirksamkeit wird durch Tierkohle und anorgan. Kolloide, besonders Tonerdehydrat, stark behindert, und diese Erscheinung ist nach den mit letzterem angestellten Beobachtungen auf Adsorption zurückzuführen. Auch Blutsrum wirkt hemmend. (C. r. soc. de biologie 87. 1247—51. 9/12. [2/12.*] 1922. Gand, Inst. de pharmacodyn. de l'Univ.) SPIEGEL.

J. Wagemans, *Zur Konstitution des Bakteriophagen.* (Vgl. APPELMANS und WAGEMANS, C. r. soc. de biologie 86. 738; C. 1922. III. 388.) Es werden Tatsachen angeführt, die für eine komplexe Natur des Bakteriophagen sprechen. (C.

r. soc. de biologie 87. 1244—47. 9/12. [2/12.*] 1922. Louvain, Lab. de bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

André Helbronner und W. Rudolfs, *Über den Angriff von Bakterien auf Mineralien. Oxydation der Blende*. Kulturen von Bakterien, die S zu oxydieren vermögen, verwandelten *Blende* in $ZnSO_4$. Die Ggw. von S begünstigt die Oxydation. Die bakterielle Oxydation wurde auch an *Willemit*, $ZnSiO_4$, *Smithsonit*, $ZnCO_3$, u. an einem Zn-Silicat mit schwachem Zn-Gehalt untersucht. Die Bakterien produzieren genug H_2SO_4 , um die Silicate u. das Zn-Carbonat in Lsg. zu bringen. In den Zn und Pb enthaltenden Erzen wird Pb nicht in Lsg. gebracht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1378—80. 22/5. 1922.) LEWIN.

T. Duboc, *Über die Wirkung des Tribromxylenols auf Tuberkelbacillen*. Bovine und humane Tuberkelbacillen lösen sich zum Teil sofort in Tribromxylenol. Nach einer Reihe von Tagen ist die Lsg. vollständig. Resistenter sind Vogeltuberkelbacillen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 326—28. 7/8. 1922.*) LEWIN.

B. Manninger, *Zur Ätiologie des Ferkelparatyphus*. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der bakteriolog. Unters. konnte in allen vom Vf. während 10 Jahren untersuchten Fällen von Typhus und Paratyphus der Schweine in Ungarn kulturell und durch Agglutinationsverss. *Bac. suispestifer* als Erreger festgestellt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 89. 23—29. 18/11. 1922. Budapest, Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

A. Sordelli, *Ein Anaerobier, der den Gasbrand erzeugt*. Vf. beschreibt ein aus einem Fall von Gasbrand isoliertes, streng anaerobes Bacterium als grampositiv, mit Cilien versehen und etwas beweglich. Es mißt 1,2—1,5 : 6 μ , findet sich einzeln oder zu zweien und bildet leicht Sporen. — Auf Agar bildet es sehr charakterist. Kolonien, in bluthaltigen Medien tritt Hämolyse auf. In fast allen Nährböden entwickelt es einen durchdringenden, ekelregenden Geruch. Aus Glucose, Lactulose und Maltose bildet es ein Gas und Säure. — Für Meerschweinchen und Kaninchen ist es sehr pathogen, bei intramuskulärer Applikation bilden sich typ. Veränderungen. Nach Filtration durch Berkefeldfilter erhält man ein sehr wirksames Toxin. (C. r. soc. de biologie 87. 838—40. Juli-Sept. [3/8.*] 1922. Buenos-Aires, Dép. national d'hygiène.) SCHMIDT.

Martin Schneider, *Infektionen der Harnwege durch Staphylococcus albus*. Casuistische Mitteilungen über V. des genannten Keimes in den Harnwegen und eine wahrscheinlich durch ihn hervorgerufene Sepsis. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 89. 22—23. 18/11. 1922. Zittau, Stadtkrankenh.) SPIEGEL.

Marcel Leger und A. Baury, *Über gesunde Pestbacillenträger*. Aus nicht entzündeten und gesunden Inguinaldrüsen von völlig gesunden Negerin isolierten Vff. Pestbacillen von ungeschwächter Virulenz für Mäuse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 734—36. 23/10. 1922.*) LEWIN.

Maximilian Knorr, *Über die fusospirilläre Symbiose, die Gattung Fusobacterium (K. B. Lehmann) und Spirillum sputigenum. (Zugleich ein Beitrag zur Bakteriologie der Mundhöhle.)* II. Mitteilung. Die Gattung *Fusobacterium*. Aus kariösen Zähnen wurden 4 Stämme isoliert, die sich in 3 Arten einreihen lassen; diese Arten werden in eine Gattung „*Fusobacterium*“ eingeordnet und in jüngeren und älteren Stämmen möglichst eingehend morpholog. und biolog. untersucht, da sie bei längerer Fortzüchtung sich fast durchweg in beiden Beziehungen verändern. Sie werden als *Fusobact. Plauti-Vincenti*, *Fusobact. nucleatum* und *Fusobact. polymorphum* beschrieben, und es wird versucht, die bisher in der Literatur beschriebenen Reinkulturen diesen Arten zuzuweisen. Bei *Fusobact. nucleatum* gelang der Nachweis von Gebilden, die als Kerne angesprochen werden müssen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 89. 4—22. 2 Tafeln. 18/11. 1922. Würzburg, Hyg. Inst. d. Univ.) SP.

L. Raybaud, *Beitrag zum Studium des Mucor racemosus. Keimung der Spore.* Beobachtet man Sporen von *Mucor racemosus* im hängenden Tropfen in RAULINscher Lsg., so kann man viererlei Wachstumsformen beobachten. Die Ursache hierfür sieht Vf. in dem Einfluß der Beleuchtung oder in leichten Änderungen der Konz. der Lsg. (C. r. soc. de biologie 87. 852—54. Juli-Sept. [15/9.*] 1922. Marseille.) SCHMIDT.

3. Tierchemie.

Cyril Berkeley, *Über Pentoseverbindungen im Gewebe von Meerestieren.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 263; C. 1921. I. 742.) Untersucht wurden die Organe von Elasmobranchiern (*Squalus*, *Hydrolagus*) und Teleostiern (*Oncorhynchus*, *Clupea*, *Gadus*) sowie von Mollusken, Echinodermen u. Annulaten. Bei Fischen hatten die Organe, welche den höchsten Kerngehalt aufweisen, nicht den höchsten Pentosegehalt. So waren die Testes mit ihrem reichen Kernmaterial arm an Pentose. Die Organe der Teleostier waren reicher an Pentosen als die der Elasmobranchier. Die Ovarien des Herings enthalten Pentose, während diese in den Ovarien von *Squalus* fehlt. Der Pentosegehalt in den Organen schwankte zwischen 0,3 und 2,23% bei den Fischen, bei Mollusken und Echinodermen zwischen 0,7 und 1,26. Die Tuben der Annulaten enthielten 10,3%. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 15. [III.] V. 41—47. Mai 1921.) LEWIN.

Ubaldo Sammartino, *Über die Chemie der Lunge.* III. Mitteilung. *Über die Nucleinsäure der Lunge.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. 131. 411; C. 1922. III. 1201.) Es wurde, im wesentlichen nach der Methode von LEVENE (Journ. Biol. Chem. 48. 177; C. 1921. III. 1328), die Nucleinsäure der Lunge isoliert (aus 7 kg fast 3 g analysenreines Präparat, Zus. etwa $C_{33}H_{54}O_{24}N_{10}P_2$). Sie gibt mit Orcin keine Pentoserk. Von Spaltprodd. wurden bisher *Adenin* und *Guanin* gefunden. (Biochem. Ztschr. 133. 405—8. 15/12. [29/7.] 1922. Wien, Lab. der LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SP.

E. Fauré-Fremiet und **H. Garrault**, *Über die Zusammensetzung des Forelleneies.* W. 58,5, Proteinkörper 29,81, Fettsubstanzen (Fettsäuren 1,046) 9,16, Kohlenhydrate 0,34, Asche 1,25%; ferner *Vitellin* von der Zus. N 14,28, P 0,57 u. Asche 2,17%. Das Ei enthält 24,8% *Vitellin*, das in alkal. Substrat l. ist und durch Neutralisation oder leichte Säuerung ausgefällt wird. In der Hitze gerinnt es, liefert bei Hydrolyse keine reduzierende Substanz. In Ggw. zweiwertiger Metallchloride ist *Vitellin* leichter l. als in Ggw. von KCl oder NaCl. In der Trockensubstanz enthielt das Ei an Glyceriden 10%, an Phosphatiden 8,2, an Cholesterin 1,37%. Als Kohlenhydrat fand sich nur Glucose. An P enthält die Asche 1,27%, das *Vitellin* 0,44, die Phosphatide 0,33%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1375 bis 1377. 22/5. 1922.) LEWIN.

Ernest Edward Tyzzer und **Marshal Fabyan**, *Eine weitere Untersuchung über das Virus des Blutschwären bei Puten zusammen mit Beobachtungen über die Verabreichung von Ipecacuanha und Schwefel.* Es ließ sich nachweisen, daß die Eier von *Heterakis papillosa*, an Puten verfüttert, Blutschwären erzeugen; die Leber erkrankter Tiere überträgt bei Verfütterung das Virus. Die Erkrankung der Puten ist ident. mit der des übrigen Geflügels. Es ließ sich nicht nachweisen, daß *Heterakis* immer *Histomonas meleagridis* als Wirt dient, in einigen Fällen konnte man deutlich an letzterem ein sich bewegendes Flagellum erkennen. — Große Dosen von *Ipecacuanha* oder S können den Ausbruch der Infektion hinausschieben, verhindern ihn aber nicht. (Journ. Exp. Med. 35. 791—812. Juni [13/1.] 1922. Boston, HARVARD Med. School) SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

H. da Fonseca, *Einfluß einiger Mineralsalze auf die amylolytische Wirkung des Pankreatins*. Läßt man Pankreatin auf Kartoffelstärke einwirken und gibt dazu NaCl oder CaCl₂, so ist die Wrkg. verstärkt. NaSO₄ ist ohne Einfluß, ZnCl₂ und ZnSO₄ wirken hemmend. (C. r. soc. de biologie 87. 1033—35. 11/11. [4/11.*] 1922. Lissabon, Faculté de méd.) SCHMIDT.

Edward C. Schneider und **Dorothy Truesdell**, *Die Wirkung von Vermehrung des Kohlensäuregehalts des Blutes auf Zirkulation und Atmung des Menschen*. Bei allmählicher Steigerung des CO₂-Gehaltes unter Abnahme des O₂ oder bei konstanten 30% ig. O₂ nimmt die Pulsfrequenz gelegentlich schon bei 1% CO₂, meist erst bei 5% CO₂, zu. — Bei 2—4% fangen systol. diastol. und Pulsdruck an zu steigen. Der Capillardruck steigt proportional der CO₂-Zunahme sofort. Der venöse Druck fängt schon bei 1% CO₂ an zu steigen. Alle außer dem Capillardruck zeigen eine einige Min. andauernde Nachwrkg. Bei 3% nimmt das Handvol. zu, der Blutstrom durch die Hand ab. Das Herzminutenvol. ändert sich nicht. Die Atemtiefe steigt sofort und früher als die Atemfrequenz mit Beginn der CO₂-Atmung. (Amer. Journ. Physiol. 63. 155—75. 1/12. [9/10.] 1922. Mitchell Field, Med. Res. Lab.; School f. Flight Surgeons.) MÜLLER.

S. H. Bassett, **Evelyn Holt** und **F. O. Santos**, *Einfluß von Fleisch auf die physische Leistungsfähigkeit*. Verss. an verschiedenen Personen ergaben, daß die Ausschaltung von Fleisch während einer Woche keinen Einfluß auf die Leistung hatte. Nach Zufuhr von 300 g Fleisch machte sich am Nachmittag Schläfrigkeit bemerkbar. (Amer. Journ. Physiol. 60. 574—77. 1/5. [17/2.] 1922. New York, CORNELL Univ. Med. College.) LEWIN.

Marguerite G. Mallon und **Marjorie Clark**, *Gehalt an Vitamin A in von Schweinen bei einer Kontrollnahrung erhaltenem Speck*. Obwohl die Schweine Vitamin A enthaltendes Futter erhielten, war in dem gewonnenen Speck nicht genug Vitamin enthalten, um selbst bei starker Zulage zu vitaminfreiem Futter bei Ratten das Auftreten von Xerophthalmie zu verhüten. (Journ. Biol. Chem. 54. 763—66. Dezember [19/10.] 1922. Lafayette, PURDUE Univ.) SPIEGEL.

E. Abel, *Bemerkungen zu einigen Untersuchungen über Avitaminose*. Vögel, die gleich vom Ausschlüpfen an mit sterilisierter Nahrung gefüttert werden, widerstehen dem Vitaminmangel länger als vorher n. ernährte. Bei Hühnern treten dann rein polyneurit. Erscheinungen auf, während sich bei Enten später Skorbutsymptome hinzugesellen. (C. r. soc. de biologie 87. 1213—15. 9/12. [28/11.*] 1922. Nancy, Lab. de clin. méd. infant. de la Fac. de méd.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne und **Lafayette B. Mendel** unter Mitarbeit von **Helen C. Cannon**, *Quantitative Gesichtspunkte für die Rolle von Vitamin B bei der Ernährung*. Aus den zahlreichen Verss. an Ratten scheint hervorzugehen, daß der Bedarf an Vitamin B in einem gewissen Verhältnis zum Körpergewicht steht. Abweichungen bei älteren und größeren Tieren lassen sich vielleicht durch deren verhältnismäßigen Reichtum an Fett und die entsprechende Verringerung an aktivem Gewebe erklären. Es wurden ferner Erfolge bzgl. vermehrten Wachstums bei stärkerer Vitaminzulage angegeben. (Journ. Biol. Chem. 54. 739—52. Dezember [20/10.] 1922. New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station; YALE Univ.) SP.

Émile F. Terroine und **H. Barthélemy**, *Avitaminose und Hunger*. Um zu ermitteln, wie weit beim letalen Ausgang die Avitaminose als solche oder der Hunger eine Rolle spielen, haben Vff. den Gehalt der verendeten Tiere an Fetten und Lipoiden bestimmt. Inanition allein kann nicht als Todesursache angesehen werden, weil der Tod auch bei einem Fettgehalt eintrat, der höher lag, als für den

Hungertod bezeichnend ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 721—24. 23/10. 1922.)*

LEWIN.

W. E. Burge und J. M. Leichsenring, *Eine Erklärung für die Vermehrung der Oxydation durch Muskelarbeit.* (Vgl. BURGE und LEICHSENRING, Amer. Journ. Physiol. 56. 408; C. 1921. III. 1441. Vgl. auch BURGE, Amer. Journ. Physiol. 43. 545. 47. 351; C. 1922. III. 577. 1025.) Bei Kaninchen nimmt durch lebhaftes Laufen die Blutkatalase zu, bei Ruhe wieder ab. So erklärt Vf. die Steigerung der Verbrennungsprozesse. (Amer. Journ. Physiol. 59. 290—93. 1/2. 1922. [12/9. 1921.] Univ. of Illinois, Physiol. Lab.)

MÜLLER.

W. E. Burge und J. M. Leichsenring, *Die Wirkung eiweißreicher Kost auf die Blutkatalase.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Hunden bewirkt reichliche Fleischkost eine mit der Zunahme der Verbrennungsprozesse parallel gehende Vermehrung der Katalase im Blut. Bei Steigen des Grundumsatzes durch dauernde Fleischüberernährung wurde die Blutkatalasemenge auch größer. (Amer. Journ. Physiol. 61. 574—76. 1/8. [26/6.] 1922. Univ. of Illinois.)

MÜLLER.

John Addyman Gardner und George King, *Über den Gaswechsel bei Süßwasserfischen.* IV. Weiterer Vergleich zwischen Goldfisch und Forelle. V. Bei Aalen. (Vgl. GARDNER, KING u. PAWERS, Biochemical Journ. 16. 523; C. 1922. III. 1268.) IV. Die Forelle verbraucht weit mehr O₂ pro kg Körpergewicht in der Zeiteinheit als der Goldfisch und verhält sich bei Abnahme des O₂ ganz verschieden von ihm. Es folgten während der Dyspnoe auf Perioden starker Aktivität solche der Ruhe. Es kommt innerhalb kleiner Grenzen der O₂-Spannung zur Asphyxie, während Goldfische eine weit niedrigere O₂-Spannung ertragen. Bei niedrigen Temp. wird dieser Unterschied noch deutlicher. Bei Temp. von unter 6° verhält sich die Forelle etwa wie ein überwinterndes Tier (sehr niedrige Respirationsquotienten). Aus Unterss. des Glykogenbestandes schließen Vf., daß die Tiere in dieser Zeit Fett in Glykogen u. Zucker umwandeln. In einem Falle war der Glykogengehalt weit höher als bei Kontrolltieren (0,0469%). Goldfische, die keinen abnormen Respirationsquotienten bei niederen Temp. zeigen, verhielten sich im Glykogengehalt entsprechend ihrem niedrigen Stoffwechsel.

V. Bei Aalen war der O₂-Verbrauch stets direkt proportional der Temp., ihr Stoffwechselliveau weit niedriger als bei der Forelle. Bei mittleren Temp., wie 16°, verbraucht die Forelle ca. 4mal soviel O₂ als Aale, bei niedrigen Temp. 10 bis 12mal soviel. (Biochemical Journ. 16. 729—35. [21/8.] 736—38. [25/8.] 1922. South Kensington, Univ. of London, Physiol. Lab.)

LEWIN.

Robert Gesell, Charles S. Capp und Frederick Foote, *Über die Beziehung von Blutvolumen zu Gewebsernährung.* IV. Die Wirkungen von Blutverlust und folgender intravenöser Injektion von Gummikochsalzlösung auf die Reaktion des narkotisierten Hundes auf abwechselnde Atmung von Zimmerluft und einer Mischung von Kohlensäure mit Zimmerluft. (III. vgl. GESELL, Amer. Journ. Physiol. 61. 420; C. 1922. III. 938.) Nach Aderlaß reagiert das Atemzentrum schärfer auf CO₂ als vorher. Infusion von Gummisalzlsg. nach dem Aderlaß stellt die n. Erregbarkeit wieder her. Die Blutdruckschwankungen nach Aderlaß haben damit keine direkte Beziehung. Aderlaß verschlechtert den CO₂-Transport, Gummi-Salzlsg. verbessert ihn, obwohl die Verdünnung des Blutes an sich die Pufferung vermindert und die Versorgung des Atemzentrums verschlechtern müßte. Die Zunahme der Blutstromgeschwindigkeit scheint aber stärker zu sein u. diese Wrkgg. überzukompensieren. Auch O₂-Mangel des Atemzentrums spielt bei den Änderungen der Blutmenge eine Rolle. (Amer. Journ. Physiol. 63. 1—31. 1/12. [10/8.] 1922. Berkeley, Univ. of California.)

MÜLLER.

Robert Gesell, Frederick Foote und Charles S. Capp, *Über die Beziehung von Blutvolumen zu Gewebsernährung.* V. Die Wirkungen von Änderungen des

Blutvolumens durch Blutverlust und intravenöse Injektion von Gummi-Kochsalzlösung auf den Gesamtsauerstoffverbrauch des narkotisierten Hundes. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei Benutzung eines HENDERSONSchen „Wiederatmungsapp.“ und graphischer Registrierung findet man ein proportional dem Blutverlust steigendes Abnehmen des O_2 -Verbrauches. Die Schwankungen des Blutdrucks sind dabei ohne Bedeutung. Nach Infusion von Gummi-NaCl-Lsg. steigt zunächst der O_2 -Verbrauch über die Norm, fällt dann stark ab. Zuerst leiden die Gewebe unter O_2 -Mangel. Die Zunahme der Oxydationen wird aus Zunahme des Blutstroms und Beschleunigung des O_2 -Transportes erklärt. Da Oxyhämoglobin bei O_2 -Abnahme alkalischer wird, kann die Zunahme der Atmung nach Blutverlust bei CO_2 -Einatmung (vgl. vorst. Ref.) auch durch diese Aciditätsverminderung mit erklärt werden. Andererseits erhöht O_2 -Mangel indirekt die Blutacidität. (Amer. Journ. Physiol. 63. 32—59. 1/12. [10/8.] 1922. Berkeley, Univ. of California.) MÜLLER.

R. W. Seuffert und E. Sawallisch, *Über den Einfluß großer subcutan verabreichter Mengen von Ammonacetat auf den Eiweißstoffwechsel des Hundes.* Durch Verfolgung der N-, P- und teilweise der S-Ausscheidung wurde in keinem der angestellten Verss. eine sichere Ersparnis von Eiweiß durch NH_4 -Acetat nachgewiesen. (Beitr. z. Physiologie 2. 37—42. 15/12. 1922.) SPIEGEL.

Wilhelm Herrmann, *Über das Verhalten von Formamid und Ammoniumformiat im Organismus phlorrhizindiabetischer Hunde.* Formamid lieferte nicht ganz das doppelte der für B. von Extrazucker für 1 C-Atom berechneten Menge, Mehrausscheidung von Zucker, Ammoniumformiat wechselnde, aber auch [meist übertheoret. Mengen. Für jenes ist ausschwemmende Wrkg. durch Best. der Säuren im Harn erwiesen, für dieses wird sie, vielleicht neben echter Zuckerbildung, angenommen. (Beitr. z. Physiologie 2. 33—36. 15/12. 1922.) SPIEGEL.

Walter Langer, *Asparaginsäure und Zuckerbildung.* Die Ergebnisse von RINGER u. LUSK (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 106; C. 1910. II. 103) sprechen für Verwertung von 3 C-Atomen der Asparaginsäure zum Zuckeraufbau. Die Verss. des Vf. an schwer phlorrhizindiabet. Hunden lieferten damit gut übereinstimmende Werte. (Beitr. z. Physiologie 2. 47—50. 15/12. 1922.) SPIEGEL.

R. W. Seuffert und E. Bartsch, *Über Abbau und Verwertung des Tripropionins im Tierkörper.* Reines Tripropionin scheint im phlorrhizindiabet. Hunde zu ca. $\frac{1}{2}$ in Zucker verwandelt zu werden, zum doppelten der aus der Glycerinkomponente allein errechenbaren Menge. (Beitr. z. Physiologie 2. 43—46. 15/12. 1922.) SPIEGEL.

Emil Stransky, nach Versuchsprotokollen von **M. Yanagawa,** *Untersuchungen über Physiologie und Pharmakologie des Purinhaushaltes.* V. Mitteilung. *Über die Allantoinausscheidung von Kaninchen unter verschiedenen Verhältnissen und unter dem Einflusse von Giften.* (IV. vgl. STARKENSTEIN, Biochem. Ztschr. 106. 139; C. 1920. III. 525.) Nach den bereits 1913—1914 ausgeführten Verss. YANAGAWAS und den von anderer Seite vorliegenden Erfahrungen scheint auf dem Wege des sympath. Nervensystems eine erhebliche Beeinflussung des Purinstoffwechsels möglich, scheinen dagegen die parasympath. Gifte (Pilocarpin, Cholin) ohne Einfluß. Steigernde Wrkg. von Pb, As, C_6H_5Br auf die Allantoinausscheidung ist vielleicht auf autolyt. Zellzerfall, besonders des Lebergewebes, zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. 133. 434—45. 15/12. [31/7.] 1922. Prag, Pharmakol. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Emil Stransky, *Untersuchungen über Physiologie und Pharmakologie des Purinhaushaltes.* VI. Mitteilung. *Beeinflussung des Purinhaushaltes durch Karlsbader Mineralwasser.* (V. vgl. vorst. Ref.) Verss. an Kaninchen und $\frac{1}{2}$ Selbstverss. zeigen zweierlei Wrkg.: 1. Ausscheidungswrkg. auf Harnsäure, mutmaßlich durch Ausschwemmung vorhandener Depots, mit deren Erschöpfung aufhörend. — 2. Ein-

schränkende Wrkg. auf den Purinstoffwechsel, rein und primär beim Kaninchen in der Minderung der Allantoinausscheidung sich äußernd, vermutlich durch Besserung der Ca-Bilanz. (Biochem. Ztschr. 133. 446—58. 15/12. [31/7.] 1922. Prag, Pharmakol. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Martin Schenck, *Über synthetische Prozesse im tierischen Organismus*. Antrittsvorlesung an der tierärztlichen Hochschule zu Dresden. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 393—97. 1/8. [18/5.*] 1922. Dresden, Tierärztliche Hochschule.) OHLE.

A. G. Huntsman, *Über die Wirkung des Lichtes auf das Wachstum der Muschel*. Das Wachstum von *Mytilus* erfolgte im Dunkeln schneller als am Licht. Die im Dunkeln wachsenden Muscheln übertrafen die dem Licht ausgesetzten um mehr als das Dreifache an Länge. Das Vol. war größer, bezogen auf die Gewichtseinheit der Schale und der lebenden Substanz. Die das Wachstum verzögernde Wrkg. des Lichts scheint sich vor allem an den Rändern der Schale geltend zu machen. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [III] 15. V. 23—28. Mai 1921.) LEWIN.

E. S. Sundstroem, *Studien über die Anpassung von Albinomäusen an künstliches Tropenklima*. I. *Wirkung verschiedener, das Tropenklima bedingender Faktoren auf Wachstum und Fruchtbarkeit der Mäuse*. II. *Beziehung von Körperform und besonders Oberfläche zu den vom Tropenklima ausgelösten Reaktionen und zur Resistenz letzterem gegenüber*. III. *Wirkung des Tropenklimas auf Wachstum und Pigmentation der Haare und Abhängigkeit der Funktionen des Integuments vom Gesetze des Temperaturkoeffizienten*. IV. *Wirkung von Licht und Wärme auf die Resistenz der Mäuse gegenüber Acetonitril*. V. *Wirkung feuchter Wärme auf die Morphologie des Mäusebluts*. I. Künstliches Licht bewirkt bei Zimmertemp. Wachstumsbeschleunigung, eine h. feuchte Atmosphäre hemmt das Wachstum. Bei zwei im h. Klima aufgezogenen Generationen kann sich der stärkste klimat. Effekt zeigen, aber die Möglichkeit einer Anpassung wird zugegeben. Künstliches Licht bei feuchter Wärme erhöht noch den hemmenden Einfluß auf das Wachstum. Die männlichen Tiere wurden weniger ungünstig beeinflußt als die weiblichen. Tiere, die noch während des intrauterinen Lebens in n. Umgebung gelebt hatten, wachsen im Tropenklima schneller als Tiere, die während des Wachstums in die neue Umgebung gebracht wurden. Unter den klimat. Faktoren scheint es das Wachstum beschleunigende u. hemmende zu geben. Die Fruchtbarkeit der Mäuse wurde mehrere Generationen hindurch nicht durch das Klima beeinflußt.

II. Die Hemmung des Wachstums im Tropenklima kann der Überhitzung des Körpers entgegenwirken, da mit dem niedrigeren Gewicht eine Vergrößerung der Körperoberfläche einhergeht. Durch Vergrößerung peripherer Körperteile können die Tiere weiter die Möglichkeit einer Abkühlung fördern. Eine gewisse Resistenz gegenüber höheren Tempp. kann erworben werden, aber nicht in Klimaten, in denen Licht u. Feuchtigkeit die dominierenden Faktoren sind.

III. Werden Mäuse plötzlich aus der Wärme in eine kühlere Umgebung überführt, so wird das Haarwachstum angeregt. Unter dem Einfluß von feuchter Wärme zeigte sich selbst nach 2 Monaten keine Veränderung des Haarwuchses. Feuchte Wärme u. Licht können zur Pigmentbildung im Haar führen. Die Annahme, daß rezessiven Albinos die pigmentbildenden Enzyme fehlen, wird abgelehnt. Wahrscheinlich besitzen die dem Wachstum u. der Pigmentbildung zugrunde liegenden chem. Prozesse verschiedene Temperaturkoeffizienten. Die optimale Temp. für Pigmentbildung scheint innerhalb der Tropenwärme zu liegen. Die geringen Mengen von Pigmentfermenten in der Haut von Albinomäusen können nur in einem Klima aktiv werden, in dem die Hauttemp. der Tiere sich der optimalen Temp. für die Enzymrk. nähert, wobei wohl auch der Stoffwechsel eine Rolle spielt.

IV. Die Acetonitrilmethode als Maß der oxydativen Prozesse im Körper ist nach HUNT ein Weg zur Best. der Schilddrüsenfunktion, da die Resistenz gegen-

über *Acetonitril* in Korrelation zur Tätigkeit der Schilddrüse steht. In feuchter Luft u. Wärme ist die Resistenz der Mäuse gegenüber Acetonitril nicht gesteigert, eher etwas herabgesetzt. Man kann danach annehmen, daß im Tropenklima der Bedarf des Organismus an *Schilddrüsenhormonen* verringert ist. Die Verzögerung des Wachstums ist nicht auf eine Reizung der Schilddrüse zurückzuführen. Bei starker Lichtwrkg. unter Zimmertemp. war die Resistenz der Mäuse etwas herabgesetzt.

V. In feuchter Wärme zeigte sich eine progressive Zunahme der Erythrocyten, wahrscheinlich infolge Eindickung des Blutes. Bei Aufzucht von Mäusegenerationen in feuchter Wärme fand sich eine progressive Abnahme der Leukocyten. (Amer. Journ. Physiol. 60. 397—415. 416—24. 425—33. 434—42. 443—47. 1/5. [3/1.] 1922. Berkeley, Univ. of California.) LEWIN.

Fritz Lehmann, *Zur Pharmakologie des Selens und Tellurs*. IV. Mitteilung. *Einwirkung ihrer Säuren auf Trypanosomen in vitro*. (III. vgl. JOACHIMOGLU und HIROSE, Biochem. Ztschr. 125. 5; C. 1922. I. 652.) Trypanosomen (*Tr. equiperdum*) werden in TYRODEScher oder verd. Bouillonlsg., worin sie im Gegensatz zu NaCl- oder RINGERScher Lsg. stundenlang sich halten, erst bei hohen Se- oder Te-Konz. abgetötet (in 1 Stde. noch nicht durch Tellurit 1 : 500, Tellurat 1 : 300, Selenit 1 : 500, Selenat 1 : 100). Die Vermehrungsgeschwindigkeit (Virulenz) wird durch die genannten Verbb. nicht vermindert. (Biochem. Ztschr. 134. 390—97. 30/12. [15/9.] 1922. Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und Robert Kapsinow, *Eine Untersuchung über den Stoffwechsel bei der Chloroformvergiftung*. Entgegen der Ansicht von GRAHAM (Journ. Exp. Med. 22. 48) wird bei CHCl_3 -Vergiftung kein HCl im Körper gebildet. Die Cl-Ausscheidung ändert sich nicht, ebenso wenig die NH_4 -Menge im Harn. Ferner beseitigt eine bas. Diät die Wrkkg. der CHCl_3 -Vergiftung nicht. Die dabei auftretende Vermehrung des Kreatinins, Kreatins und des Gesamt-N ist eine Folge der Resorption von nekrot. Zellmaterial. (Journ. Metabol. Res. 2. 57—72. Juli 1922. New Haven, YALE Univ.) MÜLLER.

Soma Weiss und Robert A. Hatcher, *Der Mechanismus der Brechwirkung von Antimonkaliumtartrat (Brechweinstein)*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 387; C. 1923. I. 207.) Intravenöse Injektion von Brechweinstein verursacht typ. Brechbewegungen auch bei Tieren, denen der gesamte Verdauungskanal genommen war, nicht aber nach Durchschneidung der Vagi; hiernach tritt noch Nausea auf, die gleichfalls ausbleibt, wenn außerdem das Ganglion stellatum entfernt wurde, während Entfernung des Ganglion coeliacum ohne Einfluß blieb. Die Vagusdurchschneidung kemmt auch die Wrkg. bei Einführung von Brechweinstein in den Magen, wahrscheinlich weniger bei Einführung ins Duodenum. *Atropin* wirkt sehr ähnlich, besonders gegen die Wrkg. der intravenösen Einfuhr von Brechweinstein, während bei Einführung in den Magen weit größere Gaben von jenem erforderlich sind. Es scheint das Herz der Sitz des Reflexbrechens nach der intravenösen Injektion zu sein, dazu kommen dann weitere Impulse, deren Weg wahrscheinlich von der Art der Innervation des betroffenen Organs, nicht von selektiver Wrkg. auf die Versorgungsnerve abhängt. (Journ. Exp. Med. 37. 97—111. 1/1. 1923. [4/8. 1922.] New York, CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

E. G. Martin und R. B. Armitstead, *Über den Einfluß des Adrenalins auf den Stoffwechsel in verschiedenen isolierten Gewebsstücken*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 59. 37; C. 1923. I. 469.) In RINGERScher Lsg. aufbewahrte Gehirnspezies des Frosches zeigte pro g u. Stde. eine Säureproduktion, entsprechend $[\text{H}^+]$ $91,5 \times 10^{-8}$ bei 20° . Durch Zusatz von Adrenalin in Konz. von 1 : 200000 stieg dieser Wert um das 2,6-fache. Diese Steigerung wurde auch beim Mesonephrongewebe, bei der

Leber, dem Magen u. dem Darm beobachtet. (Amer. Journ. Physiol. 62. 488—95. 1/11. [27/7.] 1922. STANFORD Univ.) LEWIN.

George T. Pack und Frank P. Underhill, *Der Einfluß von Benzylbenzoat auf den Stickstoffstoffwechsel*. Alle Benzolderiv. bewirken Steigerung der katabol. Prozesse infolge tox. Zellerfalls: Zunahme des Gesamt-P und N. Benzylbenzoat, das den Muskeltonus erschlafft, müßte die B. von Kreatin vermindern. Man findet aber im Gegenteil Zunahme des Kreatinins im Harn. Die sich bildende Benzoesäure scheint der giftige Faktor zu sein. Die Benzolderiv. werden zuerst zu Benzylalkohol hydrolysiert, dann oxydiert. Benzylsuccinat wirkt weniger schädigend als Benzoat. Dibenzylsuccinat ist therapeutisch zu empfehlen. — Benzylbenzoat wirkt allerdings erst in Dosen von 0,5 ccm pro kg beim Hunde stoffwechselsteigernd. Die beim Menschen therapeut. empfohlenen Dosen von Benzylbenzoat dürften keine Steigerung hervorrufen. (Journ. Metabol. Res. 2. 73—105. Juli 1922. New Haven, Yale-Univ.) MÜLLER.

C.-J. Urechia und A. Goldner, *Der Farbstoffkomplex Thionin-Nigrosin bei Injektionen am Menschen*. (Vgl. GAUTRELET, C. r. soc. de biologie 85. 915; C. 1922. I. 655.) Injektionen von 1—3 ccm einer 1—5‰ig. Lsg. von Thionin erzeugen beim Menschen prompt Senkung des Blutdruckes um bis 22 mm Hg, was beim Hunde nach GAUTRELET nicht der Fall ist. Nigrosin allein ist auch beim Menschen ohne Wrkg., kann aber, nach Thionin injiziert, den Blutdruck nach 3—15 Min. um bis 38 mm Hg senken. Er hat dann nach 1 Stde. noch nicht seinen alten Wert erreicht. (C. r. soc. de biologie 87. 814—15. Juli-Sept. [24/6.*] 1922. Cluj.) SCHMIDT.

C. Heymans, *Wirkung des Arecolins auf die Vorhofshöhlen und Kammer des Froschherzens*. Größere Dosen Arecolin, 0,06 ccm 1‰ig. Lsg., veranlassen diastol. Stillstand des ganzen nach STRAUB präparierten Froschherzen; kleinere Dosen, 0,03 ccm, nur den Stillstand vom Vorhof, der Ventrikel schlägt weiter. Legt man an einem so behandelten Herzen die I- oder II-STANNIUSsche Ligatur an, so schlägt der Ventrikel ruhig weiter, was FRÖHLICH und PICK bei Acetylcholin und Muscarin auch beobachteten. Wie diese beiden und das Adrenalin ist Arecolin amphotrop, d. h. bei einem Überschuß von Ca⁺⁺ werden statt der parasympath. die sympath. Nervenendigungen gereizt, so daß systol. Herzstillstand auftreten kann. (C. r. soc. de biologie 87. 1062—64. 11/11. [4/11.*] 1922.) SCHMIDT.

Frédéric Bremer, *Das Strychnin und die Hemmungsphänomene*. Auf Grund von Verss. an Katzen, denen das Großhirn entfernt und das Kleinhirn gereizt wurde, kommt Vf. zu dem Schluß, daß Strychnin die n. zentralen Hemmungsreize nicht umkehrt. (C. r. soc. de biologie 87. 1055—57. 11/11. [4/11.*] 1922. Brüssel, Univ.) SCHMIDT.

Irvine H. Page und G. H. A. Clowes, *Cytolyse und Protoplasmastruktur*. I. *Widerstands-Umkehrphänomene bei Saponin- und hypotonischer Cytolyse*. Asterias-eier sind gegen Quillajasaponin sehr, gegen Hypotonie wenig resistent, Arbaciaeier verhalten sich gerade umgekehrt, Echinarachniseier ähnlich wie die zweiten gegen Saponin und mittelresistent gegen Hypotonie. Dieselben Unterschiede gelten für die Larven der beiden ersten. Die Schleimhülle der Eier ist bei dieser Cytolyse unwesentlich. Gegen Digonin sind die 3 Arten wenig resistent. Die tödlichen Konz. ordnen sich nach obiger Reihenfolge wie bei Quillajasaponin. Befruchtung ändert die Resistenz wenig. (Amer. Journ. Physiol. 63. 117—26. 1/12. [31/8] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab.) MÜLLER.

Frank P. Underhill und Henry F. Farrell, *Der Einfluß einiger Purin- und Pyrimidinbasen auf den Stoffwechsel*. Parenterale Einführung von allen Eiweißkörpern außer Gelatine und von Nucleinsäuren erhöhen bei Hunden den Eiweißzerfall, Aminosäuren nicht. Bei Kaninchen wirkten Kaffein, Theobromin, Uracil, Harnsäure und Hypoxanthin nicht auf N, Kreatin, Kreatinin- und Phosphat-

stoffwechsel. (Journ. Metabol. Res. 2. 107—11. Juli 1922. New Haven, YALE Univ.) MÜLLER.

A. T. Cameron und Andrew Moore, *Über die Wirkung der Schilddrüsenfütterung auf Ratten bei vitaminloser Diät.* (Vgl. CAMERON u. CARMICHAEL, Journ. Biol. Chem. 45. 69; C. 1921. I. 378; CAMERON u. SEDZIAK, Amer. Journ. Physiol. 58. 7; C. 1922. III. 936.) Der durch Schilddrüsenfütterung bedingte Gewichtsverlust wird noch durch die vitaminfreie Nahrung erhöht. Die vereinigte Wrkg. beider Maßnahmen besteht auch in einer erheblichen Abnahme des Körperfetts. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [III.] 15. V. 29—36. Mai 1921.) LEWIN.

Lancelot Thomas Hogben und Frank Robert Winton, *Studien über die Hypophyse. I. Über den Melanophorenreizkörper in Extrakten des Hinterlappens.* Aus der pars intermedia der Säugerhypophyse wurde eine spezif. Substanz isoliert, die bei Amphibien eine Ausdehnung der Melanophoren bewirkt. Die Subneuraldrüse der Tunicaten enthält diese Substanz nicht. Die Wrkg. des Hinterlappenextrakts auf die Melanophoren stellt eine äußerst feine Rk. dar. Durch Verdunkelung der Froschhaut lassen sich auf diese Weise Hypophysinmengen von 5×10^{-5} g frischer Drüsensubstanz nachweisen, also etwa $\frac{1}{2000}$ der gewöhnlichen klin. Dosis. Die Melanophorenrk. ist durchaus ein spezif. Effekt. Nur Nicotin und Apocodein bewirken eine Verdunkelung, die aber bei weitem nicht so deutlich ist. Die Melanophorenreizsubstanz wird durch Trypsin, nicht aber durch Pepsin verdaut, durch Kochen mit 0,5%ig. HCl abgeschwächt. Vielleicht ist die Substanz identisch mit der auf den Uterus wirkenden Komponente der Hypophysensubstanz. (Biochemical Journ. 16. 619—30. [4/7.] 1922. Imp. Coll. of Science.) LEWIN.

Edgar Zunn und Jean La Barre, *Über die physikalisch-chemischen Veränderungen des Blutes nach Injektion von mit Agar behandeltem Serum.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 286; C. 1922. III. 538.) Injiziert man jungen, noch nicht behandelten Meerschweinchen Meerschweinchenserum, das mit Agar behandelt wurde, so beobachtet man im Blut dieselben physikal.-chem. Veränderungen, wie sie für den anaphylakt. Shock charakterist. sind, nur weniger intensiv. Vorhergehende Injektion von Hirudin verhindert ihr Auftreten. Serum, das vor der Behandlung mit Agar auf 53° erhitzt wurde, erzeugt keine Veränderung. (C. r. soc. de biologie 87. 805—7. Juli-Sept. [29/7.*] 1922. Brüssel, Univ.) SCHMIDT.

R. J. S. McDowall, *Die Wirkung von Anästheticis auf die Lungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Seitdem man den Druck in der Pulmonalarterie bequem messen kann, läßt sich feststellen, daß die Verengung der Pulmonalarterie durch Histamin, die Wrkg. von Adrenalin auf Pulmonalarterie u. Bronchiolen, u. die Bronchiolenverengung nach Vagusreizung durch $CHCl_3$ leicht, aber erst durch langdauernde tiefe Narkose mit Ä. aufgehoben werden. Die flüchtigen chirurg. Narkotica schädigen das Lungengewebe. (Brit. Medical Journal 1923. I. 61. 13/1. Leeds, Dep. of Physiol.) MÜLLER.

W. M. Beaumont, *Bemerkungen über den Wert von Butyn als Lokalanästheticum.* Butyn ist für Affen $\frac{1}{2}$, für Hunde $\frac{1}{3}$, für Katzen $\frac{1}{6}$ weniger giftig als Cocain u. wirkt auf die Schleimhäute der Augen, des Mundes, von Nase und Ohr, auf die Pulpa u. den Genitalharnapp. wie bei Spinalanästhesie ebenso intensiv wie Cocain (1—2%ig. Lsg. für Oberflächen-, 0,5—1%ig. für Infiltrationsanästhesie, 2—5%ig. bei Operationen). (Brit. Medical Journal 1923. I. 57—58. 13/1.) MÜLLER.

Henri Cardot und Henri Langier, *Anästhesie infolge Injektion einer Mischung von Alkohol, Chloroform und physiologischer Kochsalzlösung am Hund.* Folgende Mischung wurde verwandt: W.: 100 g, NaCl: 0,8 g, Chlf.: 0,6 g, 95%ig. A.: 8 g. Eine Sde. vor der Narkose gibt man dem Hund 1 cg Morphinhydrochlorid pro kg Körpergewicht, dann erhält man mit 5 cem jener Fl. pro kg, intravenös injiziert, augenblicklich eine tiefe kurze Narkose. Zwischenfälle wurden nie beobachtet.

(C. r. soc. de biologie 87. 889–92. Juli-Sept. [16/9.*] 1922. Sèvres, Inst. de recherches biol.) SCHMIDT.

Kurt Hesselbach, *Die trypanocide Wirkung von Bayer 205 auf Trypanosoma equiperdum*. Schädigende Wrkg. des Mittels auf Trypanosomen zeigt sich im Reagensglas von 2–5%ig. Lsgg. an, deutlich bei 7,5–10% (Bewegungslosigkeit nach 25–60 bzw. 5 Min.) Dementsprechend wirken auch im Tierorganismus die Lsgg. von „205“ entsprechend ihrer Konz. schwer schädigend auf die Trypanosomen. Die therapeut. u. prophylakt. Wrkg. des Präparats trat bei Meerschweinchenverss. deutlich hervor. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 89. 48–71. 1 Tafel. 18/11. 1922. Jena, Veterinärinst.; Tierseuchenstelle der Thüring. Landesanst. f. Viehversicherung.) SPIEGEL.

C. Levaditi, L. Navarro-Martin, L. Fournier, L. Guénot und A. Schwartz, *Untersuchungen über die Heil- und Präventivwirkung der Acetyloxyaminophenylarsinsäure (190) oder Stovarsol auf die Syphilis nach stomachaler Zufuhr*. (Vgl. FOURNIER, LEVADITI, NAVARRO-MARTIN u. SCHWARTZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1380; C. 1922. III. 1235.) Die l. Bi-Salze sind per os bei der Kaninchensyphilis wenig wirksam. „Nr. 190“, zu 0,1 g pro kg per os 2-std. 7 Tage nach starker Infektion den Kaninchen und Affen gegeben, wirkt prophylaktisch. 2 g, 5 Stdn. nach starker Infektion per os beim Menschen verabreicht, schützen vor Entw. der Krankheit. 4–7 g, in 5–6 Tagen gegeben, hinderten sexuelle, sonst ziemlich sichere Infektion. Nebenwrkgg.: vorübergehende leichte Steigerung der Temp. u. Erytheme. Vor Entw. von As-Festigkeit muß man sich hüten! „Nr. 190“ wirkt ferner heilend bei Kaninchen und meist beim Menschen, doch traten oft Rezidive ein, so daß man mit ihm allein per os nicht auskommt. (Ann. Inst. Pasteur 36. 729–46. Nov. 1922. Paris.) MÜLLER.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Wolfgang Straube, *Über die Ursache der Verkürzung getrockneter Muskelfasern bei Zusatz von Flüssigkeiten*. Jahrelang trocken aufbewahrte Muskelfasern kontrahierten sich auf Zusatz von RINGERScher Lsg. Leitungs- oder dest. W. bewirkte nur Quellung. Von den einzeln untersuchten Bestandteilen der RINGERSchen Lsg. lieferte nur 0,01%ig. NaHCO₃-Lsg. ein positives Resultat. Auch eine isoton. NaHCO₃-Lsg. bewirkte eine Kontraktion von fast gleichem Umfange. Äquimolekulare Lsgg. von NaOH und KOH verhielten sich negativ. Auch H₂SO₄, HCl und Milchsäure blieben wirkungslos. Mit CO₂ gesätt. W. kontrahierte. Als einzige Säure kommt also CO₂ mit der spezif. Wrkg. in Frage. Dinatriumphosphat bewirkte nur Quellung. FÜRTHs Ansicht, daß die Kontraktion durch die beim Frieren der Muskeln sich bildende Milchsäure zustande komme, wird nicht bestätigt. Vf. zeigte, daß CO₂ auch am lebenden Muskel zur Kontraktion führt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 574–76. 17/5. [18/4.] 1922. Breslau, Physiol. Inst.) LEWIN.

Ken Kuré, Tohō Hiramatsu und Shigeru Sakai, *Über den Zwerchfelltonus*. II. Mitteilung. (Vgl. KURÉ, MAEDA und TOYAMA, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 176; C. 1922. I. 1383.) Splanchnicusdurettrennung bewirkt Tonuserabsetzung des Zwerchfells, ebenso die Applikation einer 1%ig. Nicotinslg. auf das Ganglion coeliacum. Der Tonussenkung geht eine mehrere Sekunden dauernde Steigerung des Tonus als Reizerscheinung durch Nicotin voraus. Nach Splanchnicusdurettrennung bewirkt Nicotin nach vorübergehender Tonussteigerung dauernde Herabsetzung des Tonus. Nach Anwendung von Nicotin bewirkt die Splanchnicusdurettrennung keine Veränderung. Pinselung der Unterfläche des Zwerchfells mit Adrenalin steigert den vorher herabgesetzten Tonus; Cocain bewirkt meist Tonussenkung. NH₃-Inhalation senkt den Tonus. Vagusdurettrennung beeinflußt ihn nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 481–89. 17/5. 1922. [6/12. 1921.] LEWIN.

A. Policard und Juliana Tritchkovitch, *Über die direkte Bindung der Fette durch die Talgdrüsen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 960; C. 1922. III. 1313.) Bei Verfütterung von Sudanrot oder Scharlachrot an weiße Mäuse erzielt man eine Vitalfärbung der Talgdrüsen u. kann eine Beziehung zwischen dieser Färbung u. dem Vol. der Fettröpfchen in der Drüse feststellen. Bei mageren Tieren mit wenig entwickelten Talgdrüsen fehlt die Färbung. Bei fetten Individuen sind die voluminösen Talgdrüsen reich mit mächtigen, gefärbten Fetttropfen gefüllt. Vff. nehmen an, daß der Farbstoff im Blute von den Hämoconien aufgenommen und direkt den Talgdrüsen zugeführt wird. Hier findet das gleiche statt wie bei Ladung von Zellen mit Fett. Die Fettmicellen, die dispers in der äußeren Phase der wss. Proteinlg. verteilt sind, werden bei Überladung mit Fett zur äußeren Phase, die zum Dispersionsmilieu für das Protein wird. Bei dieser Umkehr des kolloiden Systems tritt die Vitalfärbung ein, und die gefärbten Hämoconien werden direkt fixiert. Die Ablagerung von Fett in den Talgdrüsen verläuft völlig analog dem Verh. des Fettes im Darmkanal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1364—65. 22/5. 1922.)*

LEWIN.

G. V. Anrep und R. K. Cannan, *Der Stoffwechsel der Speicheldrüsen.* III. *Der Blutzuckerstoffwechsel der Speicheldrüse.* (II. vgl. Journ. of Physiol. 56. 248; C. 1922. III. 1100.) Der Blutzuckerverbrauch in der Speicheldrüse ändert sich nicht bei Änderungen des Blutstroms. Reizung der Chorda vermehrt ihn in der gleichen Größenordnung und proportional der Stärke der Absonderung wie bei Speichelsekretion durch *Pilocarpin*. Während der O₂-Verbrauch sein Maximum nach der Sekretion erreicht, fällt das Maximum des Zuckerverbrauchs mit dem der Sekretion zusammen. *Atropin* hebt in Dosen, die schon die Sekretion aufheben, die Wrkg. der Chordareizung auf den Zuckerverbrauch noch nicht vollkommen auf, sondern erst in größeren Dosen. (Journ. of Physiol. 57. 1—6. 22/12. 1922. London, Univ. Coll.)

MÜLLER.

G. V. Anrep, *Der Stoffwechsel der Speicheldrüsen.* IV. *Der Stoffwechsel der reduzierenden Substanz der Speicheldrüse.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bei Best. der reduzierenden Substanz der Speicheldrüsen stören Stoffe, die bei der Säurehydrolyse auftreten. Sie können durch Tierkohle entfernt werden. — Bei ruhender Drüse enthält sie etwa 2,3% an solchem reduzierendem Stoff, berechnet als Traubenzucker. Das Verhältnis von reduzierendem Stoff zu Gesamt-N ist ungefähr 0,8. — Bei Chordareizung nimmt der Speichel an reduzierender Substanz ab. Die Drüse verliert davon so viel, wie in den Speichel übergeht. — Für Wiederaufbau von Mucin während der Absonderung nach Chordareizung ergab sich kein Anhalt. (Journ. of Physiol. 57. 7—13. 22/12. 1922. London, Univ. Coll.)

MÜLLER.

W. B. Cannon und P. E. Smith, *Studien über den Zustand der Aktivität in endokrinen Drüsen.* IX. *Weitere Beweise für die nervöse Kontrolle der Schilddrüsensekretion.* (VIII. vgl. CANNON u. URIDIL, Amer. Journ. Physiol. 58. 353; C. 1922. III. 976.) Bei kurzdauernder leichter Massage der Schilddrüse bewirkt man bei der Katze eine Frequenzsteigerung des entnervten Herzens bis zu 25%. Diese Wrkg. tritt bei Fehlen der Nebennieren ein. Auch die Reizung des Stumpfes des Halsympathicus bewirkt die Herzbeschleunigung, doch nicht nach vorheriger Entfernung der Schilddrüse. Fehlt diese, so bewirkt sensor. Reizung oder Asphyxie nur die kurze Frequenzsteigerung, die auf Rechnung der Nebennieren- und Lebersekretion kommt. Nach Durchtrennung der Herzfasern vom Ganglion stellatum u. der Vagi bewirkt Reizung eines afferenten Nerven nach der primären Frequenzsteigerung durch Nebennierensekret den charakterist. langsamen Anstieg infolge Schilddrüsenwrkg. (Amer. Journ. Physiol. 60. 476—95. 1/5. [16/1.] 1922. HARVARD Med. School.)

LEWIN.

W. B. Cannon und F. E. Griffith, *Studien über den Zustand der Aktivität in endokrinen Drüsen.* X. *Über die durch Leberreizung erzeugte Cardioaccelerator-*

substanz. (IX. vgl. vorst. Ref.) Auf Reizung der Vena cava inferior erfolgt keine Beschleunigung des ernervierten Herzens. Der auf Reizung der Lebernerven auftretende beschleunigende Faktor muß durch die Blutbahn befördert werden. Die Beschleunigung läßt sich auslösen, wenn man das aus der Vena hepatica während der Reizung entnommene Blut in die Vena cava inferior injiziert. Die bei Verschuß der Leberarterie u. Pfortader auftretende Beschleunigung beweist, daß diese nicht auf dem Unvermögen der Leber beruht, das Herz während der Reizung gegen eine aus dem Darm resorbierte Acceleratorssubstanz zu schützen. Kohlenhydrat- und Fetternahrung sind ohne Einfluß auf die Herzbeschleunigung, die am stärksten bei Fleischverdauung ausfällt, auch zuweilen bei intestinaler Injektion einer Aminosäuremischung. Ohne Wrkg. auf die Herzfrequenz blieb die intravenöse Injektion von *Glykokoll, Alanin, Cystin, Tryptophan, Cystein, Leucin, Asparagin, Glutaminsäure, Asparaginsäure* u. *Phenylalanin*. Eine Beschleunigung bewirkte aber *Tyrosin*, es blieb jedoch ohne Wrkg. auf den Effekt der Leberreizung. Das gilt auch von *Tyramin*. Die beschleunigende Substanz aus der Leber ist also wohl kein Endprod. der Verdauung; um Glucose, Harnstoff, Katalase oder Galle handelt es sich aber nicht. Frisches Leberextrakt beschleunigt den Puls, was aber Extrakte anderer Organe auch tun. Vf. glauben, daß die Acceleratorssubstanz der Leber den Proteindepots in der Leberzelle nahesteht. (Amer. Journ. Physiol. 60. 544—59. 1/5. [1/2.] 1922. HARVARD Med. School.) LEWIN.

W. B. Cannon und R. Carrasco-Formiguera, *Studien über den Zustand der Aktivität in endokrinen Drüsen. XI. Weitere Beweise für die Reflex- und Asphyxie-ssekretion von Adrenalin.* (X. vgl. vorst. Ref.) Die nach Durchtrennung der Lebernerven auf Reizung eines afferenten Nerven erfolgende Herzbeschleunigung beruht lediglich auf Abgabe von Adrenalin an das Herz, denn durch Verschuß der Nebennierenvenen wird die Rk. verhindert, nach Aufhebung des Venenverschlusses wieder ausgelöst. Durch 45 Sekunden währende Asphyxie wird die Herzfrequenz erhöht. Diese Wrkg. bleibt aber aus nach Blockierung des Blutabflusses von den Nebennieren. (Amer. Journ. Physiol. 61. 215—27. 1/7. [15/4.] 1922. HARVARD Med. School.) LEWIN.

David Marine und Emil J. Baumann, *Einfluß der Drüsen mit innerer Sekretion auf den respiratorischen Gaswechsel. III. Wirkung von Nebenniereninsufficienz (durch Entfernung) bei thyreoidektomierten Ratten.* (II. vgl. Amer. Journ. Physiol. 57. 135; C. 1922. III. 1105) Bei unversehrter Schilddrüse ruft ausreichende Zerstörung der Nebennierenrinde Steigerung der Wärmebildung hervor. Extirpation der Schilddrüse verhindert oder vermindert diese Steigerung. Suprarenin in großen Dosen steigert die Schilddrüsenfunktion bei Kaninchen, doch ist die Wrkg. des Ausfalls der Nebennierenrindenfunktion bedeutungsvoller für die Tätigkeit der Schilddrüse. (Amer. Journ. Physiol. 59. 353—68. 1/2. 1922. [4/10. 1921.] New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

Ubaldo Sammartino, *Über das vermutliche Vorkommen von proteinogenen Aminen in der Schilddrüse.* Vf. hat aus ganz frischer Schilddrüsensubstanz von Menschen (3 kg) nur Spuren von *Imidazolyläthylamin, p-Oxyphenyläthylamin* und *Phenyläthylamin* als Pikrate isolieren können. Bei der Aufarbeitung von Pferdeschilddrüsen erhielt er nicht einmal Spuren dieser proteinogenen Amine. Die Ansicht ABELINS, daß derartige Verbb. an der Schilddrüsenwrkg. irgendwie beteiligt sind, wird daher abgelehnt. (Biochem. Ztschr. 131. 219—25. 11/8. [15/4.] 1922. Wien, Lab. d. LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) OHLE.

Frederick S. Hammett, *Studien über den Schilddrüsenapparat. VIII. Über die angeblich exogene Quelle der Gifte, die die Tetania parathyreopriva veranlassen.* (VII. vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 143; C. 1922. I. 659.) Fleischbeigabe zur Kost fördert nicht das Entstehen der Tetanie nach Parathyreoidextirpation, wie LUCK-

HARDT u. ROZENBLOOM (Proc. Soc. Exp. Biol. u. Med. 19. 129; C. 1922. III. 401) meinen. Nur erdogene Ursachen sind wirksam. (Amer. Journ. Physiol. 63. 151—54. 1/12. [6/10] 1922. Philadelphia, WISTER Inst.) MÜLLER.

Charles C. Lieb und Harold Thomas Hyman, *Studien über Basedowkrankheit und das unwillkürliche Nervensystem. IV. Die Gefäßreaktion der Katze ohne Zentralnervensystem auf einzelne intravenöse Adrenalininjektionen.* Die Blutdrucksteigerung bei der enthirnten Katze mit zerstörtem Rückenmark gibt einen guten Index für die Anspruchsfähigkeit der peripher. autonomen Gebiete. (Amer. Journ. Physiol. 63. 60—67. 1/12. [25/8.] 1922. New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

Charles C. Lieb und Harold Thomas Hyman, *Studien über Basedowkrankheit und das unwillkürliche Nervensystem. V. Die Gefäßreaktion der Katze ohne Zentralnervensystem auf wiederholte intravenöse Injektionen gleicher Adrenaldosen.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. auf wiederholte Adrenalininjektion steigt progressiv, aber nicht infolge Speicherung von Adrenalin, Reizung der Schilddrüsen- und Nebennierenfunktion, auch nicht durch Abnahme der Parathyreoidfunktion. Diese weitgehende Anspruchsfähigkeit des autonomen Systems muß bei der Physiologie und Pathologie des autonomen Systems („Basedow“) berücksichtigt werden. (Amer. Journ. Physiol. 63. 68—82. 1/12. [25/8.] 1922. New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

Charles C. Lieb und Harold Thomas Hyman, *Studien über Basedowkrankheit und das unwillkürliche Nervensystem. VI. Versuche, die Gefäßreaktion der Katze ohne Zentralnervensystem auf wiederholte Injektionen ähnlicher Adrenaldosen zu beeinflussen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Puffersalze, Jodsalze und parasympath. wirkende Gifte verändern die autonome peripher. Anspruchsfähigkeit nicht. Cocain steigert, Mg vermindert sie. Schilddrüsenexstirpation oder Injektion von Thyroxin ist wirkungslos. (Amer. Journ. Physiol. 63. 83—87. 1/12. [25/8.] 1922. New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

Charles C. Lieb und Harold Thomas Hyman, *Studien über Basedowkrankheit und das unwillkürliche Nervensystem. VII. Über den Mechanismus der Sensibilisierung gegen subcutane Adrenalininjektionen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Auch nach subcutaner Injektion findet man Steigerung der Blutdruckrk. bei der zweiten, etwa 1 Stde. später folgenden gleicher Injektion. Mit der Schilddrüsenfunktion hat diese Sensibilisierung nichts zu tun. Eine wissenschaftliche Grundlage für die sog. „GOETSCHSche Probe“ bei Basedow (New York State Journ. Med. 20. 232) fehlt. (Amer. Journ. Physiol. 63. 88—93. 1/12. [25/8.] 1922. New York, Columbia Univ.) MÜLLER.

J. Watrin, *Experimentaluntersuchungen über die erythropoetische Funktion der Hypophyse.* Nach häufig wiederholten intensiven Aderlässen entstehen in der Hypophyse hämatopoet. Herde, die aber immer kleiner und weniger zahlreich bleiben als während der Schwangerschaft. (C. r. soc. de biologie 87. 907—8. Juli-Sept. [16/9.*] 1922. Nancy, Faculté de méd.) SCHMIDT.

Toshio Uno, *Über die Wirkung allgemeiner Erregung und des Kampfes auf einige endokrine Drüsen der männlichen Albinoratte.* Nur die Hypophyse zeigte eine Beeinflussung im Sinne einer Zunahme des Gewichts. (Amer. Journ. Physiol. 61. 203—13. 1/7. [3/4] 1922. WISTAR Inst. of Anatomy.) LEWIN.

C. H. Kellaway und S. J. Cowell, *Über die Blutkonzentration und die Wirkungen von Histamin bei Nebenniereninsufficienz.* Bei Katzen wurde nach Entfernung einer Nebenniere das Mark der anderen dadurch zerstört, daß Radium 4—5 Stdn. darin eingebettet wurde. Die Rinde wurde durch Thermokauter zerstört. Der Funktionsausfall läßt sich gut abschätzen u. zeitlich verfolgen, wenn man nach Zerstörung des Gehirns die Wrkg. von O₂-Mangel (N₂-Einatmung) oder der Injektion von 0,01—0,04 mg Histamin auf die Pupille bei kurzer Belichtung beobachtet, nachdem das eine obere Cervicalganglion entfernt ist. Mit zunehmender Zerstörung

des Nebennierenmarks hört die paradoxe Pupillenrk. auf. — Histamin bewirkt Zunahme der Adrenalinausschüttung durch zum Teil direkte Wrkg. auf die Nebennieren. — Die nach Nebennierenentfernung oder bei Insufficienz auftretende Eindickung des Blutes ist bedingt durch Schädigung der Rindensubstanz. Wenn Histamin in solchem Fall doch noch Eindickung des Blutes erzeugt, so wirkt es auf das noch vorhandene Nebennierenmark. — Bei dem Kollaps oder Shock nach Histamineinspritzung spielt Ausfall der Rinden- und der Markfunktion mit. — Adrenalin (subcutan) wirkt gegenüber Histamin antagonistisch auf die Konz. des Blutes. Es beseitigt bei Nebenniereninsufficienz die Überempfindlichkeit gegen kleine Dosen (0,05 mg) von Histamin. — Bei Tieren mit einer Nebenniere, deren Rinde zerstört ist, sieht man nach Entfernung der anderen Nebenniere nach 0,05 mg Histamin kurz dauernde Pupillenerweiterung, Herzhemmung, Schweißausbruch an den Pfoten, Speichelfluß, Schleimhautanschwellungen u. geringe Kreislaufstörungen, bei Nebenniereninsufficienz dagegen Dyspnoe, CHEYNE-STOCKESCHE Atmung, Kreislaufschwäche in schwerster Form, starke Pupillenerweiterung. Diese schweren Erscheinungen halten bis zu 10 Min. an, dann erholt sich das Tier. — Tiere, die nur noch Reste von Nebennierenmark haben, werden zahmer, ruhiger, haben gelegentlich Pigmentablagerungen in der Haut der Pfoten, aber nicht in den Schleimhäuten. Das Pigment scheint im Nebennierenmark als eine Vorstufe des Adrenalins gebildet zu werden, die n. aus dem Körper entfernt wird, aber bei Nebenniereninsufficienz, wie Morbus Addisonii, darin zurückbleibt. Sonst fehlen in den Tierverss. die Zeichen schwerer Kreislaufschwäche, die für die Addisonkrankheit charakteristisch sind. (Journ. of Physiol. 57. 82—99. 22/12. 1922. London, Univ. Coll. Hosp. Med. School.)

MÜLLER.

Shiro Tashiro, *Studien über Alkaligenese in Geweben. I. Über die Ammoniakbildung in der Nervenfasern während der Reizung.* Am Froschpräparat fand Vf. die auf Reizung der Nerven erfolgende Steigerung in der CO_2 -Abgabe mit erhöhter B. von NH_3 einhergehend. Der ruhende Nerv gibt schon minimale Mengen NH_3 ab, die bis auf 0,0000001 g mittels Titration nachgewiesen wurden. Aus anderem Gewebe stammt die nachgewiesene Menge NH_3 nicht. Das im Nerven gebildete NH_3 muß eine völlige oder teilweise Umwandlung erfahren. (Amer. Journ. Physiol. 60. 519—43. 1/5. [23/1.] 1922. Univ. of Cincinnati.)

LEWIN.

Olive Pearl Lee und Shiro Tashiro, *Studien über Alkaligenese in Geweben. II. Über die Ammoniakbildung im Muskel bei der Kontraktion.* (I. vgl. vorst. Ref.) Der Gastrocnemius des Frosches liefert $3,83 \times 10^{-7}$ NH_3 , bezogen auf 1 g Gewebe u. 15 Min. Respiration. Während 360 Kontraktionen werden $7,56 \times 10^{-7}$ NH_3 abgegeben. 1 g Muskelsubstanz produziert also etwa 1×10^{-9} mehr NH_3 während einer einzelnen Kontraktion. Tetanisierte u. verletzte Muskeln geben kein NH_3 ab, wahrscheinlich wegen der gleichzeitigen B. einer nichtflüchtigen Säure. Nach Erholung gibt der tetanisierte Muskel NH_3 ab, der verletzte nicht. In der Einheit gibt der Muskel $\frac{1}{14}$ soviel NH_3 ab als der Nerv. (Amer. Journ. Physiol. 61. 244 bis 253. 1/7. [27/4.] 1922. Univ. of Cincinnati.)

LEWIN.

J. A. Mac William und W. J. Webster, *Einige Anwendungen der Physiologie auf die Medizin.* Blutabspernung im Vorderarm bis 20 Minuten ist an sich ohne Schmerz, Arbeiten am MOSSOSchen Ergographen in $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ der n. Zeit ermüdend und schmerzhaft, doch gehen Ermüdung und Schmerzhaftigkeit nicht parallel. Die Beugebewegungen der Finger sind eher schmerzhaft als Streckung. Prinzipiell gleiche Folgen der Ischämie zeigen sich bei der Angina pectoris: Schmerzen bei noch unter n. Bedingungen leistungsfähigem Herzmuskel bei der Claudicatio intermittens des Arteriosklerotikers. (Brit. Medical Journal 1923. I. 51—53. 13/1. Aberdeen.)

MÜLLER.

J. J. R. Macleod und D. J. Prendergast, *Glykogen im Herzen und im Skelettmuskel bei ausgehungerten und wohlernährten Tieren.* (Vgl. KILBORN und MACLEOD, Amer. Journ. Physiol. 12. 317; C. 1921. III. 670.) In Verss. an Kaninchen und Hunden wurde gefunden, daß das Herz nach Inanition weit mehr Glykogen enthält als nach kohlenhydratreicher Nahrung. Der Ventrikel enthält durchschnittlich mehr Glykogen als der Vorhof. Diese Speicherung von Glykogen findet sich im Muskel nicht. Beim Hunde ist der erhöhte Glykogengehalt des Skelettmuskels nach Kohlenhydratfütterung ausgesprochener als beim Kaninchen, findet sich überhaupt ein höherer $\%$ -Satz von Glykogen im Herzen. Kaninchen haben stets niedrigeren $\%$ -Satz Glykogen im Herzen als im Skelettmuskel. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [III] 15. V. 37—40. Mai 1921.) LEWIN.

R. Carrasco-Formiguera, *Über die Abscheidung von Adrenalin bei der Piqure.* Die Steigerung der Schlagfrequenz nach der Piqure erfolgt auch bei Ausschaltung des Einflusses der Leber und unterbleibt, wenn der venöse Abfluß der Nebennieren blockiert wird. Vf. macht daher das Adrenalin verantwortlich für die Herzwirkg. (Amer. Journ. Physiol. 61. 254—71. 1/7. [28/4.] 1922. HARVARD Med. School.) LEW.

Chas. W. Greene und N. C. Gilbert, *Studien über die Reaktion der Zirkulation auf niedrige Sauerstoffspannung.* VI. *Die Ursache der im Herzen während extremer Anoxaemie beobachteten Veränderungen.* Vf. fanden nicht, wie andere Autoren, unter Anoxaemie einen im leitenden Gewebe entstehenden initialen Herzblock am Hundeherzen. Wurde der Vagus zuerst durchschnitten, so erfolgte niemals die ausgesprochene initiale Verlangsamung mit Herzblock. Letzterer tritt nur ein bei intaktem Vagus und ist auf O_2 -Mangel zurückzuführen. (Amer. Journ. Physiol. 60. 155—92. 1/3. 1922. [28/11. 1921.] Univ. of Missouri. Northwestern Univ. School of Med.) LEWIN.

Christian Petrus Neser, *Über das Blut der Gattung Equus.* Individuelle Schwankungen im Erythrocytengehalt wurden auf Arbeitsleistung zurückgeführt. Bei schwer arbeitenden Pferden war die Erythrocytenziffer erhöht, offenbar absolut, und zwar als Ausdruck der erhöhten Inanspruchnahme des O_2 -Trägers im Blute. Ein Einfluß der Gestation oder Laktation auf die Erythrocytenziffer wurde nicht nachgewiesen. Auch die Leukocytenziffer wurde durch Arbeit erhöht. (Biochemical Journ. 16. 770—79. [3/10.] 1922. Onderstepoort [Südafrika], Division of Veterin. Education.) LEWIN.

John William Pickering und James Arthur Hewitt, *Studien über Blutgerinnung.* II. *Thrombin und Antithrombin.* (I. vgl. Biochemical Journ. 15. 710; C. 1922. I. 896.) Selbst große Dosen Thrombin können Katzen nach Ausschaltung der Leberfunktion injiziert werden, ohne daß Blutgerinnung eintritt. Das entnommene Blut zeigt aber erhöhte Gerinnbarkeit. Die auf Thrombininjektion folgende Injektion von $CaCl_2$ führt keine Thrombose herbei. Es wird sonach wiederum bewiesen, daß das Flüssigbleiben des Blutes nicht auf einer Abgabe von Antithrombin durch die Leber beruht. Aus den vorliegenden Verss. schließen Vf., daß Thrombin erst nach Eintritt gewisser Oberflächenveränderungen im Plasma zur Gerinnung führt; es ist also nicht die ursprüngliche Ursache der Gerinnung, sondern ein Accelerator. Setzt man Thrombin zu Blut im Gelzustand, so wird sofort Fibrin gebildet. Die bisherigen Verss., Antithrombin in lebenden Tieren nachzuweisen, betrachten Vf. als vergeblich, vielmehr soll es sich stets um künstliche Prodd. gehandelt haben, die bei Auflösung komplexer Substanzen tier. Ursprungs entstehen. Vf. haben aber aus *Hefe* und *Edestin* gerinnungshemmende Substanzen dargestellt. Das Ausgangsmaterial wurde in W. suspendiert und 4 Stdn. lang unter Druck auf 120° erhitzt. Nach dem Zentrifugieren wurde Na_2CO_3 zur überstehenden Fl. bis zur Neutralisierung zugefügt. Durch weitere Extraktion mit Ae. erhält man eine Substanz, die wie *Heparin* wirkt. Vf. halten Antithrombine

nicht für Prodd. des Tierreichs, die zum Schutze gegen Thrombose gebildet werden, sondern für Prodd. der Proteinhydrolyse. (Biochemical Journ. 16. 587—98. [26/6.] 1922. London, King's College.) LEWIN.

I. Newton Kugelmass, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Mechanismus der Blutkoagulation. Die Bedeutung der Ionen.* Mißt man mittels der Potentialmethode die $[H^+]$ während der Gerinnung des Blutes, so findet man eine Verminderung seines anfänglichen Wertes für pH um so größer, je höher dieser war, durchschnittlich 50%. Gerinnung findet überhaupt nur statt zwischen pH 5 und 8, Optimum 7; die Gerinnung erfolgt um so langsamer, je mehr man sich von diesem Wert entfernt. Schließlich wurden die isoelektrischen Punkte bestimmt: für Seroalbumin $pH = 4,7$; Seroglobulin 4,55; Fibrinogen 8; Fibrin 7,2. (C. r. soc. de biologie 87. 802—4. Juli/Sept. [29/7.*] 1922. Brüssel, Univ.) SCHMIDT.

I. Newton Kugelmass, *Änderungen in der Ionenkonzentration während der Blutgerinnung.* (Vgl. vorst. Ref.) Bestimmt man die elektr. Leitfähigkeit oder die Fähigkeit, gegenüber kolloidalem Au als Schutzkolloid zu wirken, so findet man im ersten Fall Verminderung, im zweiten beträchtliche Vermehrung während der Gerinnung, was eine Verminderung im Gehalt an freien Ionen bedeutet. — Gibt man zu der zu untersuchenden Fl. äquimolekulare Mengen von $\frac{1}{20}$ n. NaCl- oder CaCl₂-Lsg., so findet bei der Gerinnung auch Verminderung der Leitfähigkeit statt, die in der Ca-haltigen Lsg. schneller und intensiver ist als ohne Ca-Zusatz, dabei wird ein Teil der Ca-Ionen absorbiert, was für Cl-Ionen nicht nachweisbar ist. (C. r. soc. de biologie 87. 883—85. Juli/Sept. [16/9.*] 1922. Brüssel, Univ.) SCHMIDT.

Bernhard Stuber und Minoru Sano, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* V. Mitteilung. *Über das Thrombin Alexander Schmidts.* (IV. vgl. STUBER u. FUNCK, Biochem. Ztschr. 126. 142; C. 1922. I. 513.) Die Unterss. betreffen die Frage, ob das „Thrombin“ SCHMIDTS ein Ferment ist. Völlig eiweißfreie Thrombinsgg. rufen in Fibrinogensgg. keine Gerinnung mehr hervor, hierzu genügen aber minimale Eiweißmengen, von deren Größe die Gerinnungszeit im übrigen abhängt. Demgemäß war es nicht möglich, bei Dialyse von Thrombinsgg. das wirksame Prinzip im Dialysat zu finden. Von erheblicher Bedeutung für die Gerinnung ist der Salzgehalt der Fibrinogenslg., ohne wesentliche ihre Eiweißkonz. Thrombin bringt Fibrinogen auch dann zur Gerinnung, wenn es durch eine semipermeable Membran von ihm getrennt ist; *Gelatine* u. *Stärke* wirken unter gleichen Bedingungen ebenso. Dabei konnte deutliche Quellung der wirksamen Substanzen nachgewiesen werden, deren Dialysaten der Einfluß fehlt. Vff. nehmen an, daß durch die Quellung dieser Substanzen dem Fibrinogen, das zum Teil ionisiert bzw. hydratisiert ist, sein Lösungsm., an erster Stelle Hydratwasser, entzogen u. so die Gerinnung eingeleitet wird. Sie sehen in dem Thrombin SCHMIDTS ein Kunstprod., dessen rein physikal.-chem. Beeinflussung des Gerinnungsablaufs in der Art seiner Darst., die eine Emulsion von denaturiertem Serumalbumin u. Globulin schafft, begründet ist. (Biochem Ztschr. 134. 239—49. 30/12. [22/8.] 1922. Freiburg i. B., Med. Klin.) SPIEGEL.

Bernhard Stuber und Minoru Sano, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung.* VI. Mitteilung. *Über die Wirkungsweise der Thrombokinasen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Schon früher (STUBER u. HEIM, Biochem. Ztschr. 77. 358; C. 1917. I. 94) war versucht worden, die Wrkg. der Thrombokinasen auf in Ä. l. Stoffe, besonders Lipoiden, zurückzuführen. Es ließ sich zeigen, daß der in geeigneter Weise hergestellte A.-PAe.-Extrakt von Leberthrombokinasen diese in der Wrkg. ersetzen kann, der Rückstand wirkungslos ist. Dabei kommt der schwach sauren Rk. der Extrakte kein so bestimmender Einfluß auf die Wrkg. zu wie ihrer Oberflächenaktivität: Die Natur der oberflächenaktiven Substanzen ist noch ungeklärt, ihre Empfindlichkeit gegen physikal. Einflüsse spricht für Lipoiden. Die Wrkg. oberflächen-

aktiver Stoffe im allgemeinen wird durch die Begünstigung der Fibrinogenflockung durch *Urethan* erwiesen. — Deutlich abhängig ist die Wrkg. der Thrombokinasen von der $[H^+]$, Optimum bei $pH = ca. 6,8-7$. Nach allem erscheint auch die Wrkg. der Thrombokinasen nicht als Ferment-, sondern als rein physikal.-chem. Wrkg. (Biochem. Ztschr. 134. 250—59. 30/12. [22/8.] 1922. Freiburg i. B., Med. Klin.) **SR.**

Bernhard Stuber und Minoru Sano, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. VII. Mitteilung. *Über die Rolle des Kalks bei der Blutgerinnung*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Ca ist für die Gerinnung nicht absol. erforderlich, sondern kann durch Sr ersetzt werden; die bevorzugte Stellung des ersten wird in der raschen und vollständigen Fällung des Oxalats gesehen, sonst hat es nur die allgemeine Bedeutung 2-wertiger Ionen im Sinne einer Sensibilisierung zur Ausflockung der Eiweißkörper. Die Ungerinnbarkeit von Oxalat- u. Citratblut wird durch B. eines maximal ionisierten u. damit nicht mehr gerinnungsfähigen Fibrinogenkomplexsalzes gedeutet, dessen Ionisation durch Verdünnung oder durch Zusatz von Salzen, besonders denjenigen der Erdalkalien, zurückgedrängt wird. (Biochem. Ztschr. 134. 260—68. 30/12. [22/8.] 1922. Freiburg i. B., Med. Klin.) **SPIEGEL.**

Paul Portier und Marcel Duval, *Über die Schwankung im osmotischen Druck des Blutes von Süßwasserteleostieren unter dem Einfluß des Anwachsendes des Salzgehaltes der Umgebung*. Der osmot. Druck des Blutes steigt beim Karpfen bei Erhöhung des Salzgehaltes der Umgebung. Der Austieg im Blute erfolgt aber weniger schnell als in der Umgebung, so daß bei starken Konz. schließlich der anfänglich höhere Druck des Blutes niedriger wird als der des W. Mit dem Steigen des Salzgehaltes des W. sinkt das Gewicht des Fisches. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1366—68. 22/5.* 1922.) **LEWIN.**

Paul Portier und Marcel Duval, *Schwankungen im osmotischen Druck des Blutes des Aales als Ausdruck der Schwankungen im Salzgehalt der Umgebung*. (Vgl. vorst. Ref.) Aale, die in Süßwasser gehalten wurden, zeigten einen weit höheren osmot. Druck ihres Serums als die nicht an Wechsel im Salzgehalt gewöhnten Teleostier. Bei starken Schwankungen im Salzgehalt der Umgebung ändert sich der osmot. Druck im Aalserum nur wenig. Übersteigt man den osmot. Druck des Meerwassers, so wird der Tod des Tieres herbeigeführt. In W. mit $\Delta = -2^{\circ},70$ stirbt der Fisch innerhalb 3 Stdn. mit $\Delta = -1^{\circ},50$ im Serum. Es wird bestätigt, daß die Oberflächenspannung des Aalserums sehr niedrig ist und mit dem Salzgehalt der Umgebung nicht schwankt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 324—26. 7/8. [31/7.*] 1922.) **LEWIN.**

Paul Portier und Marcel Duval, *Schwankungen im osmotischen Druck des Blutes von Selachiern unter dem Einfluß von Veränderungen im Salzgehalt im umgebenden Meerwasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Der osmot. Druck des Blutes von Scyllium canicula ist immer etwas höher als der der Umgebung. Bei Abnahme im Milieu sinkt er, aber weniger schnell. Ein ähnliches Verhältnis zeigt sich beim Druckanstieg. Bei einem bestimmten Maximum steigt aber der osmot. Druck des Blutes nicht weiter. Verdünnung des Meerwassers wird besser vertragen als Anreicherung mit Salzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1493—95. 6/6.* 1922.) **LEWIN.**

L. B. Winter u. W. Smith, *Über die Natur des Zuckers im Blut*. (Vgl. Brit. Medical Journal 1923. I. 12; C. 1923. I. 553.) Wenn man Pankreas mit traubenzuckerhaltiger LOCKERscher Lsg. durchströmt, so nimmt die opt. Drehung ab, aber die Cu-Reduktionskraft bleibt unverändert. Die Hexosediphosphorsäure von EMBDEN enthält keine Glucose, sondern Fructose. — Fällt man das Eiweiß aus dem Blut mit Wolframsäure nach FOLIN, filtriert durch 2 Filter, verdampft in vacuo bei 40° bis fast zur Trockne und fällt den Eiweißrest mit der gleichen Menge $85^{\circ}/_{10}$ A., läßt bei 40° $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, filtriert, verdampft in vacuo und füllt zum Originalvol.

auf, so ist die Zuckerlsg. jetzt völlig eiweißfrei. Nur so darf man Cu-Rdd. und Polarisation vergleichen. Der Blutzucker des n. Menschen- und Tierblutes ist eine nicht haltbare Form der Glucose (γ) mit anfänglicher Linksdrehung. Nach Einnahme großer Mengen Traubenzucker oder Lävulose findet man nur diese γ -Glucose im Blut. Der Blutzucker des Diabetikers ist dagegen eine α , β -Glucose; sie wird durch ein Ferment in γ -Glucose verwandelt. Dieses Ferment fehlt beim Diabetiker oder ist inaktiviert. Es wird im Pankreas neben der das Glykogen in α , β -Glucose umwandelnden Diastase gebildet. (Journ. of Physiol. 57. 100—12. 22/12. 1922. Cambridge, Biochem. Lab.) MÜLLER.

Clément Vaney und Jean Pelosse, *Über die Beziehungen zwischen dem Blut und der Coconfärbung bei Bombyx mori*. Das Blut der Varietät von Bombyx mit weißem Cocon ist weit weniger gelb gefärbt als das der Exemplare mit farbigem Cocon. Die Farbsubstanz ist in A. bei 90° l., diese Lsg. sowie das Blut zeigen spektroskop. den gleichen Absorptionsstreifen zwischen Violett und Blau. Der Absorptionsstreifen für das Blut der Tiere mit weißem Cocon ist ein wenig breiter als der von den gefärbten Rassen. Der Farbstoff des Cocons scheint dem Blute zu entstammen. Violette oder rötliche Cocons erhielten Vff. durch Verfütterung von Orcein oder Neutralrot an die Seidenraupen. Diese künstliche Färbung über-tönt die natürliche Farbe der Cocons. Homogen weiße Cocons einer Varietät werden durch Orcein violett. Die Farbstoffe sind aber ziemlich giftig für Bombyx mori. Nach Aufnahme von Hämatein, Orcein oder Methylblau stirbt fast die Hälfte der Seidenraupen. Neutralrot scheint nicht toxisch zu sein. Alle Organe werden dadurch rot gefärbt mit Ausnahme des Nervensystems, der Tracheen und der Chitinhülle. Die Färbung bleibt auch während der Metamorphose und beim Schmetterling und findet sich auch im Innern der Eier, die entwicklungs-fähig bleiben. Bei der Vererbung der Farbe tritt eine Abschwächung derselben ein. Das Blut von Seidenwürmern mit weißen Cocons schwärzt sich schnell an der Luft, das von den farbigen Varietäten bräunt sich nur leicht. Die Bräunung ist eine Wrkg. der Tyrosinase. (C. r. d. Acad. des sciences 174. 1372—74. 22/5. 1922.) LEWIN.

J. J. R. Macleod und S. U. Page, *Studien über Anoxämie: Über Sauerstoffmangel im Arterienblut*. (Vgl. MACLEOD, Amer. Journ. Physiol. 55. 175; C. 1921. I. 1010.) Bei decerebrierten Tieren bewirkte die Einatmung O₂-armer Luft in 10 Min. eine Verarmung des Arterienblutes an O₂. In den darauf folgenden Intervallen von 10 Min. kann bei gleichbleibendem O₂-Gehalt der inspirierten Luft das Atemvol. zu- oder abnehmen. Im weiteren Verlauf der Anoxämie nimmt die O₂-Sättigung des Blutes zu. Es entwickelt sich allmählich eine Hyperpnoe, wahrscheinlich infolge Auftretens unvollständig oxydierter Säuren in Gewebe und Blut, die das Atemzentrum reizen und die [H⁺] des Blutes steigern. In einem Teil der Tiere trat eine Hypopnoe auf, gleichzeitig Abnahme der O₂-Sättigung im Blut. Wahrscheinlich handelte es sich hier um ein allmähliches Versagen des Respirations-zentrums, denn es trat keine Erholung von der Anoxämie ein. (Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [III.] 15. V. 49—53. Mai 1921.) LEWIN.

Carl H. Greene und Charles W. Greene, *Über die Verwertung von Sauerstoff im Blute in verschiedenen Stadien der Anoxämie*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 52. 137; C. 1922. III. 1103.) Die Ausnutzung von O₂ im Blute ist fast konstant und un-abhängig von der arteriellen O₂-Spannung, bis die venöse O₂-Reserve aufgebraucht ist. Dann wird der O₂-Verbrauch parallel der Sättigung des arteriellen Blutes. Sinkt letztere unter das n. Niveau des O₂-Verbrauchs, so entstehen respirator. und zirkulator. Krisen. Die O₂-Spannung der Alveolärluft beeinflusst kaum die Zirkulation bis zum Herannahen der Krise. (Amer. Journ. Physiol. 62. 542—56. 1/11. [5/8.] 1922. Rochester [Minnesota], MAYO-Klin., Columbia, Univ. of Missouri.) LEW.

Frank P. Underhill u. Robert Kapsinow, *Der Einfluß von Wassermangel auf Änderungen in der Blutkonzentration nach experimentellem Schock*. Intravenöse Injektion von Wittepepton oder Histamin erzeugt bei durstenden Hunden nicht die sonst eintretenden Änderungen in der Blutkonz. (Amer. Journ. Physiol. **63**. 142 bis 145. 1/12. [29/9.] 1922. New Haven, YALE Univ.) MÜLLER.

J. M. D. Scott, *Jahreszeitliche Variation der retikulären Blutkörperchen im Amphibienblut*. Tropft man Amphibienblut in 0,1%ig. Lsg. von Methylenblau in RINGERScher Lsg. für Frösche, so findet man in manchen Erythrocyten netzförmige Struktur. Ihre Zahl ist am größten im Spätsommer, am niedrigsten im Anfang des Sommers. Die meisten Erythrocyten machen beim Frosch und der Schildkröte diesen Cyclus durch. (Journ. of Physiol. **57**. 31—35. 22/12. 1922. Cambridge, Physiol. Lab.) MÜLLER.

Lucien Dautrebande und H. Whitridge Davies, *Eine Studie über den Chlor-austausch zwischen Blutkörperchen und Plasma*. Bei konstanter CO_2 -Spannung ruft Abnahme des Hämoglobins keinen Cl-Transport hervor. Bei Zunahme der CO_2 -Spannung wandert in diesem Fall Cl in die Erythrocyten aus dem Plasma hinein, bei Abnahme der CO_2 -Spannung aus den Zellen in das Plasma. — Bei schwerer Körperarbeit tritt diese Cl-Wanderung auch ein, und zwar, um den osmot. Druck u. die Alkaleszenz des Blutes auszugulieren. (Journ. of Physiol. **57**. 36—46. 22/12. 1922. Edinburgh, Dep. of Therap.) MÜLLER.

Richard Ege, *Über die Analyse einer Volumenkurve von Blutkörperchen in hypertonen Lösungen*. (Vgl. Biochem. Ztschr. **130**. 136; C. 1922. III. 1241.) Auf Grund der Arbeit von TAKEI (Biochem. Ztschr. **123**. 104; C. 1922. I. 662) angestellte Verss. bestätigen, daß in sehr konz. Lsgg. anscheinend wieder eine Vergrößerung der Blutkörperchen stattfindet; dies dürfte aber darauf beruhen, daß sich hier die Blutkörperchen nicht quantitativ gesenkt haben, auch in der starken Salzlsg. Schädigung erfahren; Erwägungen betreffs der D. zeigen, daß den Körperchen das von TAKEI angenommene Gesamtvolumen nicht zukommen kann, daß vielmehr auch hier Schrumpfung im Einklang mit den osmot. Gesetzen vorliegen muß. (Biochem. Ztschr. **134**. 234—38. 30/12. [20/8.] 1922. Kopenhagen, Physiol. Inst. d. Univ.) SP.

Josef Vorschütz, *Verschiedene Hämagglutinationsbilder bei Ikterusfällen und ihre Deutung*. (Vgl. Ztschr. f. klin. Med. **94**. 459; C. 1923. I. 212.) Vf. hat mit JOHANNES VORSCHÜTZ (Mitteil. Grenzgeb. Med. u. Chirurgie **34**. 5) festgestellt, daß nicht alle Ikterusfälle gleichmäßig agglutinieren u. sedimentieren, daß sie je nach Grad der Entzündung, Dauer usw. untereinander wesentlich differieren. Es wurde jetzt bei Prüfung verschiedener Ikterusformen auf Sedimentierung zugleich P_2O_5 in Serum und Blutkörperchen festgestellt. Es war in diesen nicht, zuweilen aber im Serum vermehrt. War es hier gering, so war die Sedimentierung der Körperchen mehr beschleunigt als bei hohem Gehalt. Bei allen Carcinomfällen ist P_2O_5 in den Körperchen stark vermehrt, so daß seine Best. ein sicheres Diagnosticum für Krebs bildet (vgl. Dtsch. med. Wchschr. **48**. 861; C. 1922. III. 746). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **95**. 235—37. 10/11. [13/7.] 1922. Köln, Med. Univ.-Klin.) SP.

Carl L. A. Schmidt und G. F. Norman, *Weitere Studien über Eosinhämolyse*. (Vgl. Journ. of infect. dis. **27**. 40; C. 1921. I. 161.) Es fand sich, daß alle schützenden Substanzen zu jener Gruppe von Körpern gehören, die mit dem Phosphorwolframreagens eine blaue Farbe liefern. Da allen gemeinsam ist, daß sie leicht oxydierbar sind, untersuchten Vf., ob auch anorgan. Verb. solcher Art als Schutzsubstanz in Frage kommen. Verbindert wurde die Hämolyse durch Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und Ferrolactat, etwas auch durch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Die schützende Wrgk. gegen die Eosinhämolyse scheint also durch einen reduzierenden Faktor bedingt zu sein. Tyrosin und Tryptophan haben eine besonders ausgesprochene Wrgk. als reduzierende Faktoren. Es ist anzunehmen, daß diese Aminosäuren infolge der

photodynam. Wrkg. des Eosins eine Oxydation erfahren. Dies würde die toxische Wrkg. des Eosins auf das Proteinmolekül des Stromas erklären. (Journ. Gen. Physiol. 4. 681—87. 20/7. [18/5.] 1922. Berkeley, Univ. of California.) LEWIN.

A. Bessemans und E. Leynen, *Der antigene Wert gewisser Spirochäten und verschiedener Trypanosomenstämme als Diagnosticum bei der Dourine der Pferdearten mit Hilfe der Reaktion von Bordet-Gengou.* (Vgl. BESSEMANS, C. r. soc. de biologie 86. 286; C. 1922. III. 540.) Vers. mit *Treponema pallidum*, 2 Stämmen von *Spirochaeta icterohaemorrhagiae* und einem Trypanosoma, das NIESCHÜLZ aus *Eritracus phoenicurus* L. isoliert hat, zeigten keine Komplementablenkung gegenüber Serum von Dourinepferden. *Trypanosoma lewisi* u. besonders *rhodesiense*, gegenüber n. Serum wirkungslos, zeigten gegenüber Dourineserum sehr starkes antigenes Vermögen; es steht aber dem ihrer eigenen Stämme von Surra, Nagana und Dourine beträchtlich nach. (C. r. soc. de biologie 87. 797—800. Juli/Sept. [29/7.*] 1922. Brüssel, Ministère de l'Intérieur et de l'hygiène.) SCHMIDT.

D. Wernicke, *Elektrodialyse des antidiphtherischen Pferdeserums.* Unterwirft man antidiphther. Pferdeserum der Elektrodialyse bei 220 Volt und einer Schichtdicke von 15 mm, so tritt innerhalb weniger Min. gegenüber Lackmus saure Rk. auf. Ferner bildet sich reichlich bräunlicher Nd., der in NaCl-Lsg. erst auf Zusatz kleiner Mengen Alkali ganz l. ist. Manchmal bildet sich auf der Membran auf der Kathodenseite ein dünner, membranartiger, durchscheinender Nd. Nach der Elektrodialyse findet man im Serum mehr Globuline und weniger Albumine. Das antitox. Vermögen bleibt unverändert. (C. r. soc. de biologie 87. 1031—43. 11/11. [8/9.*] 1922. Buenos Aires, Dép. national d'hygiène.) SCHMIDT.

J. W. Howard, *Phagocytose, Lyse und Verlust der Säurefestigkeit des Tuberkelbacillus bei Gegenwart von Leukocyten eines immunisierten Pferdes.* Pferde werden mit Eiter aus tuberkulösen Abscessen, mit lebenden Tuberkelbacillen u. mit Tuberkulin immunisiert. Bringt man eine Aufschwemmung von Tuberkelbacillen mit den Leukocyten dieser Pferde zusammen, so lösen sie sich auf u. zeigen nicht mehr Säurefestigkeit. (C. r. soc. de biologie 87. 1054. 11/11. [8/9.*] 1922. Buenos Aires.) SCHMIDT.

L. Balteano, *Die Milzbrandinfektion und die Immunität dagegen bei Kaninchen und Meerschweinchen.* Nur durch die Haut kann man Kaninchen und Meerschweinchen mit Milzbrand infizieren, bei Einreiben in die Haut kann man sie dagegen gegen das Milzbrandvirus immunisieren. (Ann. Inst. Pasteur 36. 805—11. Nov. 1922. Straßburg, Lab. BORREL.) MÜLLER.

M. Weiss, *Die Farbstoffanalyse des Harns.* III. *Das Urochrom.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. 112. 61; C. 1921. I. 375.) Ein Urochrom im alten Sinne als „n. gelber Harnfarbstoff“ besteht nicht. An der Harnfarbe sind vielmehr verschiedene endogene und wahrscheinlich auch exogene Farbstoffe und Chromogene beteiligt, unter diesen, aber nicht dominierend, das *Urochromogen*, das Ursache der EHRLICHschen Diazork. ist. Die negative Diazork., früher dem Urochrom zugeschrieben, wird durch zu geringe Konz. des Urochromogens an sich oder im Verhältnis zu anderen Harnbestandteilen verursacht, die durch bräunliche, gelbliche oder grünliche Färbung des Schaumes den Rosaschaum bei der Diazork. verdecken können. Urochromogen entsteht bei erhöhtem Gewebszei-fall, kann bis zum 10- u. mehrfachen der Norm erhöht sein, dann auch einen höheren Anteil an der Harnfarbe haben. — *Uromelanin* steht sowohl in n. wie in patholog. Fällen in konstanter Relation zur EHRLICHschen Diazork. (Biochem. Ztschr. 133. 331—49. 15/12. [25/7.] 1922. Wien, Allg. Krankenh.) SPIEGEL.