

# Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 10.

7. März.

(Wiss. Tell.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Paul Julius und Max A. Kunz, *René Bohn*. Nekrolog auf den am 7. März 1862 geborenen und am 6. März 1922 verstorbenen, auf dem Gebiete der Farbstoffsynthese hervorragend tätigen Chemiker und Vorstandsmitglied der Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. Abt. A. 13–30. 7/2. [Jan.] Ludwigshafen a. Rh.) PFLÜCKE.

M. Gruber, *Louis Pasteur*. Zusammenfassung und Würdigung der großen Verdienste PASTEURS als Chemiker, Biologe und Bakteriologe anlässlich seines 100. Geburtstages. (Münch. med. Wchschr. 69. 1758–60. 22/12. 1922.) FRANK.

C.-E. Guye, *Die Richtlinien der modernen Physik und der Stoffbegriff*. Vf. gibt einen Überblick über die Richtung, die die Entw. der modernen Physik genommen hat, und die kurz gekennzeichnet wird durch die mehr elektromagnet., diskontinuierliche und statist. Betrachtungsweise. Vf. veranschaulicht die Entw. durch näheres Eingehen auf den bestimmenden Einfluß der elektromagnet. Lichttheorie, sowie durch kurze Betrachtung der Elektronentheorie, der statist. Mechanik und der Relativitätstheorie. Weiter folgen Darst. einiger besonders wichtiger u. charakterist. Ergebnisse der modernen Betrachtungsweise: Parallelismus zwischen schwerer u. träger M., Erhaltung der M., Atomphysik, Übergang von differentieller zu statist. Betrachtungsweise. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 4. 269–96. Juli-Aug. [25/8.\*] 1922.) KYROPOULOS.

Maximilian Camillo Neuburger, *Der Feinbau der Atomkerne und die Veränderung des Coulombschen Gesetzes im Innern der Kerne. I. Die Atomkerne von Lithium und Isohelium*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 145; C. 1922. III. 111.) Für die Unters. der Bewegungszustände in den Atomkernen werden Kreisbahnen angenommen. Die Abweichungen vom COULOMBSchen Gesetz ergeben sich bei den Atomkernen von höherer Ordnungszahl als 2 als nur klein. Man erhält für die oberen Grenzen der Atomkerne von Li<sub>6</sub> u. Isohelium  $2,53 \cdot 10^{-13}$  bzw.  $1,45 \cdot 10^{-13}$  cm. Der Kern von B<sub>8</sub> erscheint als völlig instabil, und in der Tat ist dieses Element von ASTON nach seiner Methode auch nicht aufgefunden worden. (Ann. der Physik [4] 68. 574–82. 4/10. [19/6.] 1922.) BYK.

Granville A. Perkins, *Die Struktur des Elektrons*. (Vgl. Philippine Journ. of Science 19. 1; C. 1923. I. 734.) Vf. betrachtet die Entw. und Herkunft der verschiedenen Auffassungen von Eigenschaften und Bau des Elektrons und entwickelt, lediglich auf der klass. elektromagnet. Lichttheorie fußend, eine Hypothese für die Stabilität und den wohldefinierten Aufbau der Atome. Die Überlegungen des Vfs. führen ihn zu dem Schluß, unter Verwerfung der Annahme einer punktförmigen Gestalt des Elektrons, diesem eine je nach den Kraftwrkkg. im Atomverband wechselnde Form zuzuschreiben, so daß die Ladung, die das Elektron darstellt, insbesondere unter dem Einfluß der positiven Ladung des Kerns eine ringförmige Gestalt annimmt. Zur Erklärung der schon aus spektralen Gründen anzunehmenden wohldefinierten stabilen Elektronenbahnen nimmt Vf. an, daß die aus der ringförmigen Ladung folgende transversale u. longitudinale Deformationsbewegung durch eine entgegengerichtete Schwingungsbewegung kompensiert wird, die zur Ausbildung stabiler Zustände in Form stehender Wellenbewegungen führen



können. (Philippine Journ. of Science 18. 325—40. April 1921. Manila, Bureau of Sc.) KYROPOULOS.

N. S. Kurnakow und A. N. Achnasarow, *Über den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Härte und Mikrostruktur der eutektischen Gemische*. Vf. kommen auf Grund ihrer Verss. zum Ergebnis, daß das eutekt. Gemisch in einem Metallsystem die größte Fähigkeit zur Härtung und zur Vergrößerung der Härte bei rascher Abkühlung besitzt. Die Härteerhöhung steht in direktem Zusammenhange mit der Erstarrungsgeschwindigkeit und dem Feinheitsgrade der Krystallkörner. Mit zunehmendem Feinheitsgrad der Körner des Eutektikums wächst auch gleichzeitig die Passivität der abgeschreckten Legierung gegen Ätzmittel. Mit steigender Sprödigkeit der Bestandteile nimmt bei den Metallsystemen die Härtefähigkeit der Eutektika ab. Hiergegen zeigt die homogene Phase reiner Metalle und fester Lsgg. keine wesentlichen Änderungen der Härte beim Abschrecken. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 185—206. 18/12. 1922. [21/4. 1915.] St. Petersburg, Polytechn. Inst.) WILKE.

Humphrey D. Murray, *Der Einfluß der Größe der kolloiden Teilchen auf die Adsorption von Elektrolyten*. (Vgl. Chem. News 123. 277; C. 1922. I. 233.) Die in einer Mastixsuspension enthaltenen verschieden großen Teilchen wurden nach der Methode von ODÉN durch fraktionierte Koagulation getrennt. Es bestätigt sich, daß die Minimalkonz. an  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaCl_2$  oder  $NaCl$ , welche zur Ausflockung notwendig ist, mit der Verminderung der Teilchengröße ansteigt. (Philos. Magazine [6] 44. 401—15. Aug. [15/5.] 1922. Oxford, Christ Church Lab.) LIESEGANG.

A. Günther-Schulze, *Die elektrolytische Ventilwirkung*. IV. *Die zersetzende Wirkung der Funken der Maximalspannung*. (III. vgl. Ztschr. f. Physik 2. 197; C. 1923. I. 627.) Wird eine Zelle mit einer Al-Anode mit konstanter Stromstärke belastet, so steigt die Spannung an, bis sie einen von der Art und Konz. des Elektrolyten abhängigen Maximalwert erreicht. Wenn diese Maximalspannung erreicht ist, treten an dieser Ventilanode helle knisternde Funken auf. Diese Funkenbildung bewirkt eine abnorm hohe Gasentw. Bis zum Erreichen der Maximalspannung tritt nur die elektrolyt. entwickelte Knallgasmenge auf, von da ab werden (0,1 Ampère, 1890 Volt, verd. wss. Borsäure als Elektrolyt) etwa 10 mal soviel  $H_2O$ -Moleküle zers. als durch die Elektrolyse. Außer Knallgas werden  $H_2O_2 + H_2$  gebildet. In Lsgg. von Borsäure und Borax nimmt der Knallgasüberschuß nach dem Erreichen der Maximalfunkenspannung mit steigender Spannung (zunehmender Verdünnung) zu. Bei kurzdauernden Stromänderungen ist der Gasüberschuß dem Quadrat der Stromstärke proportional, bei längerer Versuchsdauer ist er dagegen von der Kühlung der Zelle abhängig. Bei sehr schwacher Kühlung kann er Null werden. Verss. über die Abhängigkeit dieses Gasüberschusses von der Konz. in wss.  $NH_3$ -Lsgg. ließen schließen, daß  $NH_3$  bis zu einer Konz. 0,4-n. als  $NH_4OH$  mit dem W. reagiert. Über diese Konz. wird es als  $NH_3$ -Molekül gel. Empir. ergibt sich der Gasüberschuß  $u = 19,1 \sqrt[3]{n} - 0,4$  ( $n = g \cdot \text{äq./Liter } NH_3$ ). Ähnliche Beziehungen lassen sich auch für andere Elektrolyten aufstellen. Für Ta als Ventilanode in wss.  $HCOOH$  ist  $u = 1,305 n \sqrt[3]{n}$ . Anionen, welche Schwermetalle enthalten, zeigen sehr niedrige Maximalspannungen. (Für 0,05-n. KCN 480 Volt, dagegen für 0,05  $K_4Fe(CN)_6$  92 Volt). Ein Gasüberschuß tritt hier jedoch trotz sehr intensiver Maximalfunkenbildung nicht auf. (Ztschr. f. Physik 9. 225—45. 20/4. [11/12.\*] 1922. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsamt.) BECKER.

A. Günther-Schulze, *Protonenstrahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Um die Erscheinung der abnormen Gasentw. durch die Maximalfunkenbildung bei der elektrolyt. Ventilwrgk. zu erklären, nimmt Vf. an, daß die Maximalspannung diejenige Spannung ist,



bei welcher in der wirksamen Schicht (sehr dünne Gasschicht in den Poren einer dickeren Oxydschicht an der Oberfläche des Ventilmotors) positive Wasserstoffionen (nach RUTHERFORD „Protonen“) entstehen. In den außerordentlich hohen elektr. Feldern dieser dünnen Schichten erlangen sie dann eine derartige Geschwindigkeit, daß sie inmunde sind, geradlinig in den Elektrolyten einzudringen. Die Moleküle des Elektrolyten, auf welche sie stoßen, werde zertrümmert, bis die kinet. Energie der Protome unter einem bestimmten, für die Molekülarart charakterist. Schwellenwert liegt. In HCOOH vermögen die Protonenstrahlen bei 700 Volt  $79 \mu\mu$ , in W. bei 1890 Volt  $3,3 \mu\mu$  einzudringen. (Ztschr. f. Physik 9. 246—50. 20/4. [11/12.] 1922. Charlottenburg.)

BECKER.

A. Grumbach, *Über fluoreszierende Flüssigkeitsketten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 644; C. 1912. I. 1354.) Im Gegensatz zu GOLDMANN (Ann. der Physik [4] 27. 449; C. 1909. I. 250), der die zwischen Elektroden, von denen eine belichtet war, in fluoreszierenden Fl. entstehenden elektromotor. Kräfte untersuchte, läßt Vf. das Element ganz im Dunkeln und führt nur in die Lsg. neben einer Elektrode einen cem derselben Lsg. — hier *Uranin* — ein, der 2 Stdn. mit dem Licht eines Hg-Bogens bestrahlt war. Die betreffende Elektrode ist erst negativ, die elektromotor. Kraft geht durch ein Maximum, nimmt bis zu Null ab u. wechselt dann das Vorzeichen. Bei direkter Beleuchtung nimmt sie noch einige Zeit zu, nachdem wieder der App. ins Dunkel zurückgestellt wurde. Wurde als Lichtbündel nur die grüne Strahlung des Hg-Bogens verwendet, so konnte eine elektromotor. Kraft von  $-18$  Millivolt in 82 Minuten erreicht werden, welche dann im absol. Wert abnahm. Die Methode gestattet, sehr kleine Mengen durch Licht zers. Substanz nachzuweisen. Die Elektroden adsorbieren das Photoprod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 88—90. 8/1.\* [3/1.\*])

BEHRLE.

J. W. Corran und W. C. M. Lewis, *Der Einfluß von Saccharose auf die Aktivität des Chlorid- und Wasserstoffions*. Die Einw. von Saccharose auf die Aktivität des Chloridions in 0,1-n. und 0,5-n. KCl-Lsgg. wurde mittels der Zelle  $Ag | AgCl | KCl_{(C_1)} | KCl_{(C_2)} + Saccharose | AgCl | Ag$  untersucht. Es ergab sich, daß die EK. dieser Zelle zunächst, bis zu 50% Saccharose-Lsgg., um einen ziemlich konstanten, dann um einen etwas größeren Betrag abnimmt. Der Einfluß der Saccharose besteht darin, daß die Aktivität des Chloridions sich von 0,0760 — ohne Saccharose — auf 0,126—70% Saccharose — erhöht. Berechnet man die Aktivitäten einmal unter der Annahme, daß das Hydrationswasser der Saccharose nicht als Lösungsm. für KCl in Betracht kommt, andererseits unter der Annahme, daß die Aktivität des Chloridions nur durch die Abnahme des gesamten Wassergehaltes beeinflusst wird, so stimmen die berechneten Werte im ersten Fall nicht, im zweiten Fall befriedigend mit den beobachteten überein. Die K- und Chloridionen müssen also im Hydrationswasser der Saccharose l. sein. MAC INNES nimmt an (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1086; C. 1919. III. 1032), daß in Lsgg. einwertiger Chloride von gleicher Konz. die Aktivität des Chloridions in jedem Fall, ohne Rücksicht auf das assoziierte Kation, den gleichen Wert hat. Benutzt man die oben erwähnte Zelle mit der Abänderung, daß HCl an die Stelle von KCl tritt, so kann man, wenn man die Aktivität des Chloridions kennt, diejenige des H-Ions messen. Kennt man den Wert des geometr. Mittels der Aktivitäten des H- und Chloridions in einer der Lsgg. I. und II. der Zelle  $Ag | AgCl | HCl(I) | gesätt. KCl | HCl(II) | AgCl | Ag$ , so bestimmt die EK. der Zelle den anderen Wert für das geometr. Mittel; die Kenntnis der Chloridionaktivität gestattet im letzten Fall die Berechnung der H-Aktivität. Es ergab sich, daß sowohl die Aktivitäten der H' wie die Aktivitätswerte der geometr. Mittel durch Zufügen von Saccharose erhöht werden, daß die Zunahme im Falle des H' aber ausgesprochener ist. Ein Vergleich zwischen den von den Vf. erhaltenen H'-Aktivitäten u. den mit Hilfe einer H-Elektrode ermittelten



Werten zeigt, daß die H-Elektrode die H'-Aktivität und nicht das geometr. Mittel der Aktivitäten des H' und des begleitenden Anions mißt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1673—84. Aug. [29/5.] 1922. Liverpool, Univ., MUSPRATT Lab.) BUGGE.

Walther Deutsch, *Bewegung und Ladung der Elektrizitätsträger im Zylinderkondensator*. (Vgl. HAUER, Ann. der Physik [4] 61. 303; C. 1920. I. 663.) Die von HAUER beobachteten Wanderungsgeschwindigkeiten auf Grund von Ladungen der Träger finden sich auch im Falle der Stoßionisation, wie Vf. mathemat. durchführt. Es ergeben sich so Geschwindigkeiten von einigen cm/sek. Dies erklärt auch die im durchströmten Zylinderkondensator beobachtete starke Änderung der Trägerkonzentration. (Ann. der Physik [4] 68. 335—44. 17/8. [12/4.] 1922. Frankfurt a. M.) BYK.

M. Pirani, *Über das Verhalten der Wasserhaut des Glases unter dem Einfluß von Elektronen*. Neuere Verss. von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2283; C. 1917. I. 470) über die Gasabgabe von Gläsern im Vakuum bei verschiedenen Tempp. hatten ergeben, daß jeder Erhitzungstemp. bis zum F. eine gewisse abgebbare Gasmenge entspricht. Doch ist diese Gasbindung an einer Glasoberfläche ein sehr unübersichtlicher Vorgang, da W.-Dampf, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> sich an den verschiedenen Glassorten verschieden verhalten. Diese Wasserhaut des Glases kann durch eine im Inneren des Gefäßes stattfindende Elektronenemission zerstört werden, wenn eine negative Aufladung der Gefäßwand verhindert wird. Wird eine Glühlampe bis zu dem höchst erreichbaren Vakuum gepumpt, während sie von außen auf 350—400° und der Wolframglühdraht auf etwa 2000° erhitzt wird, so weist sie nach dem Erkalten ein bestimmtes Vakuum auf, das durch eine neuerliche äußere Erwärmung auf 300° nicht verschlechtert wird. Wiederholt man jedoch den zweiten Erhitzungsvers. und bringt dabei den Wolframdraht auf eine Temp. von 1600°, so bemerkt man nach dem Erkalten eine erhebliche Vakuumverschlechterung, die dadurch entstand, daß ein Teil der Wasserhaut durch die auftretenden Elektronen freigemacht wurde. (Die negative Wandladung des Glases ist infolge der Leitfähigkeit desselben bei 300° aufgehoben.) Wird während des Evakuierens der Glühlampe das Glasgefäß mit Hg-Dampf gespült (durch Dest. bei 350°) und dieses nach Beendigung des Vers. wieder quantitativ abdestilliert, so zeigt eine wie oben geschilderte Behandlung keine Verschlechterung des Vakuums. Die Zerstörung der Wasserhaut durch den Hg-Dampf erklärt Vf. dadurch, daß die Elektronen durch elast. Zusammenstöße mit dem Hg-Dampf bis zur Glaswand geschleudert werden und daher ähnlich wirken wie im Vakuum. Die freigemachten Gase werden von dem Hg fortgespült. Sollte eine Ionisation des Hg-Dampfes stattfinden, so könnten die Hg-Ionen neutrale Gasmoleküle binden und so die Ausspülung des Gefäßes beschleunigen. Eine Verwendung anderer Gase hatte keinen Erfolg, da diese von der Glasoberfläche absorbiert werden. (Ztschr. f. Physik 9. 327—31. 3/5. [22/3.\*] 1922. Berlin.) BECKER.

B. Wwedensky und K. Theodortschik, *Über die Abhängigkeit der Permeabilität der Eisendrähte von der Frequenz im Wellenlängenbereich von 54—705 m*. (Vgl. WVEDENSKY, Ann. der Physik [4] 66. 110; C. 1922. I. 238.) In dem genannten Wellenlängenbereich sind wegen Eigenschwingungen Anomalien der Permeabilität zu erwarten. Es wurden ungedämpfte Schwingungen (Elektronenröhren) und hauptsächlich sehr schwache Magnetfelder von wenigen Hundertstel GAUSS angewandt. Man hatte es somit mit der Anfangspermeabilität zu tun. Die Methode, die noch durch drei Kontrollmethoden ergänzt wurde, zeigt, daß die Anfangspermeabilität  $\mu$  des Fe im Wellenlängeintervall 300—54 m nicht konstant ist und daß in der Nähe von 100 m der Verlauf der Kurve (Kurve der sichtbaren Permeabilität) demjenigen des opt. Brechungsindex in der Absorptionsbande ähnelt. Dagegen ist  $\mu$  im Intervall 300—705 m merklich konstant. Zwischen dem Verh. des



Fe und demjenigen der Dielektrika in Wechselfeldern besteht ein Parallelismus. (Ann. der Physik [4] 68. 463—80. 31/8. [24/3.] 1922. Moskau, Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

**H. Greinacher**, *Eine Methode, die Lichtgeschwindigkeit aus Ionisierungsmessungen zu bestimmen*. Die Methode beruht auf der Anwendung der  $c$  (Lichtgeschwindigkeit) enthaltenden POISSONSchen Gleichung, welche bei Anwendung elektromagnet. Einheiten lautet:  $\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi \rho c^2$ . Leitet man aus dieser Gleichung die Raumladungscharakteristik ab, so tritt in der von CHILD, LANGMUIR und SCHOTTKY aufgestellten Formel bei Verwendung elektromagnet. Einheiten  $c^2$  auf

$\left( c^2; = \frac{2\sqrt{2} c/m}{y} \cdot \frac{l}{r} \cdot V^{3/2} \cdot \text{E. M. E.} \right)$ . Es kann so z. B. durch Messung eines Thermoionenstroms im vollkommenen Vakuum, welcher zwischen einem Glühdraht und einem ihn umgebenden Metallzylinder fließt,  $c$  bestimmt werden. (Ztschr. f. Physik 10. 63—68. 2/6. [1/5.] 1922. Zürich, Univ. Physikal. Inst.)

BECKER.

**Gerhard Michel**, *Berechnung der Konstanten  $c_2$  der Planckschen Formel und Bestimmung der mittleren Wellenlänge von Reststrahlen durch Aufnahme Planckscher Isochromaten*. Frühere Messungen von Isochromaten des schwarzen Körpers durch RUBENS und MICHEL (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921. 590; C. 1922. I. 392) werden zur Berechnung der Konstanten  $c_2$  der PLANCKSchen Strahlungsformel verwendet. Für Wellenlängen von 4,002—16,05  $\mu$  ergab sich im Mittel  $c_2 = 14720$ . Aus diesem Wert berechnet sich die PLANCKSche Konstante zu  $h = 6,521 \cdot 10^{-27}$ . (Ztschr. f. Physik 9. 285—99. 3/5. [3/3.] 1922. Berlin, Univ. Physikal. Inst.)

BECKER.

**H. Rausch von Traubenberg** und **J. Hahn**, *Über den Durchgang von Kanalstrahlen durch feste Körper*. Es wird folgende Fragestellung zu beantworten versucht: 1. Sind Wasserstoffkanalstrahlen imstande, bei ihrem Durchgang durch Gold geladen auszutreten, gegebenenfalls von welcher Geschwindigkeit an? 2. Wie verhalten sich Sauerstoffkanalstrahlen hinsichtlich ihrer Ladung beim Durchgang durch Gold? Bei der üblichen Versuchsanordnung wurde diesmal die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen nicht aus der Entladespannung, sondern aus der Ablenkung in einem magnet. Feld bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Kanalstrahlen bei dem Durchgang durch Goldfolien zwar an Intensität, nicht aber wesentlich an Geschwindigkeit verlieren. Ließ man positiv geladene Kanalstrahlen auf Gold auffallen, so zeigte sich unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit (7500 Volt) nach dem Ausschalten ausgelöster Sekundärelektronen nur ein Durchgang neutraler Teilchen. Von dieser Geschwindigkeit aufwärts treten auch positiv geladene Teilchen durch, dessen Anzahl mit steigender Geschwindigkeit stark wächst. Bei  $O_2$  konnte ein Durchtritt der neutralen Atome, aber keine Ladung derselben nach dem Passieren des Goldes nachgewiesen werden. Für die Tatsache, daß positive Kanalstrahlen unterhalb von 7500 Volt im Au neutralisiert werden, gibt Vf. zwei Erklärungs-möglichkeiten. Erstens kann die Wahrscheinlichkeit für die Neutralisation im Au positiv auffallender Kanalstrahlen mit steigender Geschwindigkeit rasch abnehmen und schließlich eine Anlagerung von Elektronen überhaupt nicht mehr erfolgen. Zweitens konnte man aber auch die Vorstellung über die Stoßionisation zu Hilfe nehmen. Die positiven, auf das Au auffallenden Kanalstrahlen werden durch Anlagerung von Elektronen zunächst neutralisiert und geben dann infolge von Stoßionisation im Au das Elektron wieder ab. (Ztschr. f. Physik 9. 356—68. 27/5. [24/3.] 1922. Göttingen, Univ., Physikal. Inst.)

BECKER.

**Georg Jaeckel**, *Eine neue Anwendung des Röntgenspektrographen*. Mit Hilfe des SEEMANNschen Röntgenspektrographen ist es möglich, aus der Beziehung



$eV = h\nu$  oder  $V\lambda = 12,3$  ( $V$  in Kilowatt,  $\lambda = \text{\AA}$ ) die höchste Spannung einer Röntgenröhre festzustellen. Durch die folgende Modifikation ist es möglich, die ganze Hochspannungskurve aufzunehmen. Man wirft die Röntgenspektren auf einen Film, der synchron mit den Impulsen der Röntgenröhre senkrecht zu den Spektrallinien rotiert. Dann bilden sich alle zu der gleichen Phase gehörigen Röntgenspektren an derselben Stelle des Films ab und ergeben so eine Spannungskurve. Nach diesem Prinzip ist es möglich, alle zeitlich veränderlichen Spektren aufzunehmen. (Ztschr. f. Physik 9. 300—1. 3/5. [19/3.] 1922.) BECKER.

**B. Boos, Über das Verhältnis von Ionisation und absorbiertener Energie bei Ionisationsmessungen an Röntgenstrahlen.** Mit Hilfe eines Cu-Bolometers und einer Ionisationskammer, welche genügend groß war, um die Wrkg. aller sekundär gebildeten Elektronen auszunützen, wurde das Umsetzungsverhältnis  $\frac{\text{absorbierte Energie}}{\text{Ionisation}}$

der ionisierenden Röntgenstrahlung bestimmt. Dieser Umsetzkoeffizient ist von der Wellenlänge abhängig. Es ist das Verhältnis dieser Koeffizienten bei  $\lambda = 0,325 \text{ \AA}$ . und  $0,56 \text{ \AA}$ . etwa 1 : 3. Für die gleich absorbierende Energie ist somit die ionisierende Wrkg. kurzwelliger Strahlen kleiner als die der langen Wellen. Die Messungen wurden vom Vf. derart vorgenommen, daß die Bolometerwrkg. und die Ionisation einer Strahlung bestimmt wurde, welche durch Cu-Filter verschiedener Dicke filtriert wurde. Die experimentellen Ergebnisse stehen mit den theoret. Berechnungen HOLTHUSENS (Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 26. 211 [1919/1920]) im Widerspruch. Die Theorie hätte statt 1 : 3 das Verhältnis 1 : 0,775 gefordert. (Ztschr. f. Physik 10. 1—21. 2/6. [10/4.] 1922. Bonn, Univ., Physikal. Inst.) BECKER.

**Ernst Wagner und H. Kulenkampff, Die Intensität der Reflexion von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge an Kalkspat und Steinsalz.** Zweck der Unters. war es, die wahre Energieverteilung, soweit Ionisation absorbierte Energie mißt, im kontinuierlichen Röntgenspektrum kennen zu lernen, die bisher hauptsächlich durch die unbekanntere Abhängigkeit der Reflexionskraft des Kristalles von der Wellenlänge verschleiert war. Die Vers.-Anordnung war im wesentlichen die gleiche wie in einer früheren Arbeit von WAGNER (Ann. der Physik [4] 57. 401; C. 1919. I. 417). Die Messung des Reflexionskoeffizienten geschah mit Benutzung einer vorwiegend homogenen Strahlung. Um eine solche in ausreichender Stärke zu erhalten, verwandten Vff. die K-Strahlung von Cu bzw. Fe bei 11000 Volt Entladungsspannung. Die K-Strahlung wird durch Reflexion an einem Krystall (Primärkrystall  $K_1$ ) aus dem Spektrum ausgesondert und ihre Intensität in der Ionisationskammer gemessen. Diese monochromat. Strahlung wird dann an einem zweiten Krystall (Sekundärkrystall  $K_{II}$ ) nochmals reflektiert und nochmals in der Ionisationskammer gemessen. Es gelangt somit der Reflexionskoeffizient von  $K_{II}$  zur Messung. Vff. bezeichnen die Methode als die der doppelten Reflexion. In dem bisher experimentell gefundenen, schon bemerkenswert kleinen Bereich der Reflexion dürfte weniger eine theoret. abgeleitete reine Interferenzbreite als vielmehr der fehlerhafte Aufbau der reflektierenden Schichten im Krystallbau zur Geltung kommen. Immerhin ist mit solchen Messungen die prakt. wichtige Größe erfaßt, die die Leistungsfähigkeit der Krystallmethode begrenzt. Es wird eine einfache Anordnung zur Ermittlung der Intensitätsverteilung im zweifach reflektierten Strahlenbündel angegeben. Die Messung erfolgt mit kontinuierlicher Drehung desjenigen Kristalles, an dem die zweite Reflexion erfolgt; nur die hierbei elektr. summierbare Gesamtintensität ergibt sich als das wahre Maß des Reflexionsvermögens. Es wurden zwei glasklare Kalkspatexemplare, nach der Ebene 100 geschliffen, untersucht. Die Steinsalzkrystalle wurden auf einer matten Glasscheibe mit NaCl-Lsg. als Poliermittel poliert. Bei Unters. im Bereich von  $1,39-1,93 \text{ \AA}$ . wurde der Reflexionskoeffizient von Kalkspat nahezu unabhängig von der Wellen-



länge gefunden; für Steinsalz nimmt er mit wachsender Wellenlänge stark ab. Im Mittel reflektiert Steinsalz etwa 3mal so stark wie Kalkspat; bei feststehendem Krystall und monochrom. Reflexion dagegen kann Kalkspat stärkere Reflexion geben, da diese sich bei Steinsalz je nach der Beschaffenheit der Oberfläche über einen erheblich größeren Winkelbereich erstreckt. Nachdem für einen Krystall der Reflexionskoeffizient in absol. Maße bestimmt ist, ist es möglich, ihn für weitere Krystallarten ohne die komplizierte Methode der doppelten Reflexion, nämlich durch Vergleich der einfach reflektierten Intensitäten einer homogenen Strahlung, zu bestimmen. Die Methode wurde benutzt, um das Verhältnis der absol. gemessenen Werte für beide Krystalle zu kontrollieren und den absol. Wert für Steinsalz an Hand des genaueren Kalkspatwertes zu verbessern. Bei Messung des Verhältnisses der Reflexionskraft für die 1. und 2. Ordnung für die Wellenlängen der Cu- und Fe-K- $\alpha$ -Linie ergibt sich eine charakterist., theoret. zu erwartende Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Wellenlänge. Die Wellenlängeabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten ergibt bei Steinsalz eine gute, bei Kalkspat eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie; im letzteren Fall wird die Zerstreuungsfunktion der Atomelektronen für das Molekül NaCl zahlenmäßig berechnet und im Einklang mit der Theorie unabhängig von der Wellenlänge für gleiche Netzebene und Reflexionsordnung gefunden. Gelegentlich einer anderen Unters. haben die Vf. mit der Ionisationsmethode das kontinuierliche Spektrum einer Ag-Antikathode durchgemessen unter Verwendung einmal von Kalkspat, andererseits von Steinsalz als reflektierendem Krystall. Die Ergebnisse zeigen eine anschauliche Bestätigung der vorangehenden Messungen. Man kann so das Ag-Spektrum bzgl. des fälschenden Krystalleinflusses korrigieren. Die Korrektur auch bzgl. der Absorption in sämtlichen durchstrahlten Medien führt auf die wahre Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum. (Ann. der Physik [4] 68. 369 bis 413. 31/8. [3/4.] 1922. München, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Franck, *Einige aus der Theorie von Klein und Rosseland zu ziehende Folgerungen über Fluoreszenz, photochemische Prozesse und die Elektronenemission glühender Körper.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 409. 441; C. 1922. I. 794.) Vf. wendet die Folgerungen der Theorie von KLEIN und ROSSELAND, welche die Zusammenstöße von Atomen und Elektronen behandelt, auf die Zusammenstöße von Atomen und Molekülen an. Dabei kann die kinetische Energie eines Atoms in Anregungsenergie verwandelt werden (Stöße 1. Art), es kann aber auch die Anregungsenergie eines Atoms strahlungslos verschwinden und in kinet. Energie verwandelt werden (Stöße 2. Art). Durch die Feststellung, welcher Prozentsatz von angeregten Molekülen und Atomen in Nichtgleichgewicht durch Zusammenstöße mit langsamen unangeregten Atomen einen strahlungslosen Übergang erfährt, ist es möglich, die Ausbeute an Stößen 2. Art und dadurch indirekt diejenige an Stößen 1. Art zu ermitteln. Verss. über die spektrale Veränderung u. Schwächung der Fluoreszenz in Gasgemischen von WOOD und vom Vf. ergaben, daß die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge beim Zusammenstoß angeregter mit neutralen Atomen etwa 10—50% ist. Analog läßt sich auch aus photochem. Prozessen eine Umformung der Quantenenergie entnehmen. Bei der Sensibilisierung photograph. Platten durch Farbstoffe absorbiert der Farbstoff ein Lichtquant und übersteigt die Anregungsenergie als mechan. Energie auf das Ag-Haloidmolekül, so daß dieses quasi therm. dissoziiert wird. Die intensive Fluoreszenz der meisten festen Körper bei tiefen Temp. erklärt Vf. ebenfalls aus der Möglichkeit, durch Bestrahlung mit Licht Quantensprünge von Elektronen an Molekülen fester Körper vorzunehmen, ohne gleichzeitig Schwingungsenergie an die absorbierenden Moleküle zu übertragen. Bei tiefen Temp. sollte dann Licht überhaupt nicht mehr absorbiert, sondern als Fluoreszenz reemittiert werden. Die Elektronenemission fester glühender



Körper steht in demselben Zusammenhang mit dem Energieaustausch zwischen der Wärmebewegung atomarer Gebilde und den Quantenübergängen gebundener Elektronen. An der Oberfläche glühender Metalle führen alle Quantensprünge zur Elektronenemission, die größer sind als die z. B. photoelektr. bestimmte Abtrennungsarbeit des Elektrons vom festen Körper. (Ztschr. f. Physik 9. 259—66. 3/5. [22/2.] 1922. Göttingen.)

BECKER.

H. Kautsky und H. Zoher, *Über die Beziehung zwischen Chemi- und Photoluminescenz bei ungesättigten Siliciumverbindungen*. Es wird an ungesätt. Si-Verbb. (Oxydisilin  $H_2Si_2O$ ; Silikalverbb.  $(HOSi_2)R$ ; Leukon, Zus. unbekannt) bei der Oxydation eine starke Chemiluminescenz festgestellt. Desgleichen weisen die gefärbten Verbb. Fluorescenz, Phosphorescenz, Thermo- und Kathodoluminescenz auf. Bei der Oxydation der gefärbten ungesätt. Verbb. zu farblosen höheren Oxydationsstufen finden photochem. Rkk. statt, welche durch kurzweiliges Licht beschleunigt werden. Das Fluorescenzlicht sowie die Chemiluminescenz sind polarisiert. Dieses, sowie die Gleichheit der Farbe beider Lichterscheinungen, sowie drittens die durch Variation der Konzentrationsverhältnisse hervorgerufene Änderung der Farbe und Intensität wird als Beweis für die Identität der Photo- und Chemiluminescenz aufgefaßt. Die Ergebnisse werden derart gedeutet, daß die Lichtemission bei dem Übergang eines Moleküls aus dem erregten in den unerregten Zustand entsteht. Der Unterschied ist nur in der verschiedenen Art der Anregung gegeben. Dann sind die photochem. Rkk. nur als sekundäre Rkk. anzusprechen. Der Polarisations-effekt der Chemiluminescenz ist durch eine parallele Orientierung der strahlenden Moleküle zu deuten. Mit diesen Ergebnissen ist die ältere Hypothese, daß die Chemiluminescenz durch die chem. Rk. direkt entsteht, nicht in Einklang zu bringen. (Ztschr. f. Physik 9. 267—84. 3/5. [15/3.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie und Elektrochemie.)

BECKER.

C. D. Ellis, *Über die Deutung der  $\beta$ -Strahlspektren radioaktiver Substanzen*. Vf. setzt sich ausführlich kritisch mit der von MEITNER (Ztschr. f. Physik 9. 131; C. 1923. I. 629) entwickelten Theorie der  $\beta$ -Strahlspektren auseinander und stellt ihr eine eigene Theorie entgegen. Nach Auffassung des Vfs. ist das gesamte  $\beta$ -Linienspektrum sekundären Ursprungs und hat der Zerfall des Atomkerns in erster Linie nur die Emission des kontinuierlichen Spektrums und der  $\gamma$ -Strahlen zur Folge. Vf. macht sich folgendes Bild vom Zerfall: Infolge des vorhergehenden Kernzerfalls befindet sich ein Elektron im Kern auf einem der höheren möglichen Energieniveaus und fällt nach einer gewissen Zeit auf eine niedrigere Energiestufe, wobei es  $\gamma$ -Strahlen aussendet. Einige dieser  $\gamma$ -Strahlen erfahren im Elektronensystem des Atoms, in den  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -Niveaus Absorption und bewirken Emission von Elektronen bestimmter Energien. Ist  $\nu$  die Frequenz der  $\gamma$ -Strahlung, so sind  $h\nu - K_{abs.}$ ,  $h\nu - L_{abs.}$  usw. die Energien der Elektronen, die aus den  $K$ -,  $L$ -...-Niveaus ausgelöst werden, wobei  $K_{abs.}$ ,  $L_{abs.}$  die auslösende Arbeit darstellen. Diese Elektronen bilden das Linienspektrum. Das Elektron im Kern kann nach Durchlaufen verschiedener Energiestufen endlich auf ein instabiles Niveau gelangen, von dem aus es den Kern mit einer Geschwindigkeit verläßt, die von verschiedenen Faktoren abhängt. Diesen Elektronen entspricht das kontinuierliche Spektrum. (Ztschr. f. Physik 10. 303—7. 14/8. [11/6.] 1922. Cambridge, CAVENDISH Lab.)

KYROPOULOS.

F. Haber und W. Zisch, *Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen*. Bei einer Flamme ist die innerste Zone der stehenden Explosionen das kälteste Gebiet (1500—1600°). Trotzdem weist sie ein bevorzugtes elektr. Leit- u. Leuchtvermögen auf, so daß die Annahme naheliegt, daß diese Luminescenz nicht therm., sondern chem. Ursprungs sei. Zur experimentellen Prüfung wurde aus  $Na$ -Dampf und  $Cl_2$ , welche mit  $N_2$  verd. waren, eine Flamme erzeugt, deren Temp. unterhalb



jener blieb, bei welcher der absol. schwarze Körper noch kein sichtbares Leuchten aussendet. Es tritt dann bei 350—360° eine Luminescenz auf. Bei 473° (entsprechend einer maximalen Flammentemp. von 516°, wenn man die Reaktionswärme berücksichtigt) bildet sich ein heller, gelber, scharf begrenzter Flammenkegel. Ersetzt man Na durch Hg, so tritt dieselbe Erscheinung (grüne Flamme) auf. Weiter wurde die elektr. Leitfähigkeit bei der Einw. von O<sub>2</sub> auf K-Dampf gemessen. Eine Zuordnung [dieser Erscheinung zu einem ganz bestimmten Elementarvorgang ist schwierig, da die ausgesandte Lichtmenge weit hinter dem Betrag zurückbleibt, der zu erwarten wäre, wenn jedes noch stöchiometr. Verhältnis verschwindende Molekül nach dem EINSTEINSchen Gesetz ein Lichtquant aussenden würde. Vf. nehmen daher an, daß ein Massenteilchen A auf ein zweites B trifft u. mit diesem eine Additionsverb. A B bildet, welche die bei diesem Vorgang freiwerdende Energie behält, so lange sie nicht mit anderen Teilchen zusammentrifft oder freiwillig zerfällt. Eine Abgabe der Energie dieser Additionsverb. durch Strahlung erfolgt nicht, da sonst das EINSTEINSche Gesetz erfüllt sein müßte. Es kehren solche erregte Moleküle in den unerregten Zustand zurück, indem sie ihre Energie durch Zusammenstöße mit anderen Massenteilchen oder mit der Gefäßwand zerstreuen. Dabei kann die Energie an andere Massenteilchen übergehen und diese zu einer Lichtemission anregen. Es können aber auch erregte Atome oder Moleküle strahlungslos verschwinden, indem sie andere NaCl-Teilchen, die ihre Energie schon verloren haben, in ihre Komponenten zerschlagen.

Als Anhang werden Dampfdruckmessungen von Na wiedergegeben.

T	mm Hg		T	mm Hg	
	beob.	ber.		beob.	ber.
746	2,01	2,04	813	7,90	7,87
773	3,59	3,62	838	12,41	12,37

$$\log p = -\frac{26420}{4,57 T} - 1,178 \log T + 11435.$$

Die Messungen stimmen mit den auf anderen Wegen erhaltenen Werten gut überein. (Ztschr. f. Physik 9. 302—26. 3/5. [25/3.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) BECKER.

W. Schottky, *Zur statistischen Fundamentierung der chemischen Thermodynamik.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 23. 9; C. 1922. I. 670.). Durch das NEERSTsche Wärmethorem hat die Statistik der Systeme mit chem. Variablen an Bedeutung gewonnen, d. h. solcher, in denen nicht nur Änderungen von Vol. (Druck), Temp. (Gesamtenergie), etwaiger Oberflächenspannungen betrachtet werden, sondern auch eine Änderung der Zahl und Art der vorhandenen Elementarbestandteile. Die Probleme der hier in Betracht kommenden chem. Statistik hängen mit der Frage zusammen, welchen Sinn man einer Entropiezunahme beilegen könne, welche nicht durch physikal. Veränderungen, sondern durch solche der Teilchenzahl des Systems hervorgerufen werden. Die Frage nach der Relativ- oder Absol.-Aufassung der BOLTZMANNschen Gleichung tritt in enger Verb. mit den statist. Parallelfragen zum NERNSTschen Wärmethorem in der Weise auf, daß jede befriedigende Lsg. von vornherein ausgeschlossen wird, wenn man die Atome als unveränderliche Massenpunkte ansieht. Es wird dadurch nötig, an Stelle des Atomphasenraums den Kernphasenraum zu setzen, indem man den Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen berücksichtigt. Beim NERNSTschen Wärmethorem ist zwischen einer wörtlichen und einer prakt. anwendbaren Auslegung zu unterscheiden. Da die letztere allein maßgebend ist, so ergeben sich gewisse Beschränkungen in der Anwendung des Theorems. Der Hauptgrund, der der Entw. einer Statistik der chemischen Vorgänge bisher im Wege gestanden hat, liegt in



dem Fehlen eines allgemeinen Phasenraumes, in dem sich das chem. System nach jeder Veränderung wiederfinden läßt. Als solcher wird der Kernphasenraum erkannt. In der chemischen Statistik ist es notwendig, auch solche Zustände zu erfassen, die nicht wie die meisten physikal. Systeme einem vollkommenen Gleichgewicht entsprechen, sondern unvollständiges Gleichgewicht voraussetzen. Es wird deshalb die Annahme eingeführt, daß bei gegebenen äußeren Bedingungen für jedes System noch eine unendliche Folge von inneren Spezialzuständen möglich ist, die durch gewisse Werte von makroskop. inneren Variablen definiert werden und deren Entropie durch das BOLTZMANNsche Prinzip bestimmt wird. In Systemen mit vielen gleichen Bestandteilen (im Kernphasenraum handelt es sich hier ausschließlich um Elektronen und Atomkerne) tritt noch eine dritte der chem. Statistik eigentümliche Schwierigkeit auf, die mit der Vertauschbarkeit gleicher Teilchen zusammenhängt. Es ergibt sich, daß man bei der statist. Berechnung thermodynam. Funktionen jedes beliebigen thermodynam. Spezialzustandes eines physikalchem. Systems die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen unterschlagen kann. (Ann. der Physik [4] 68. 481—544. 14/9. [10/4.] 1922.)

Byk.

## B. Anorganische Chemie.

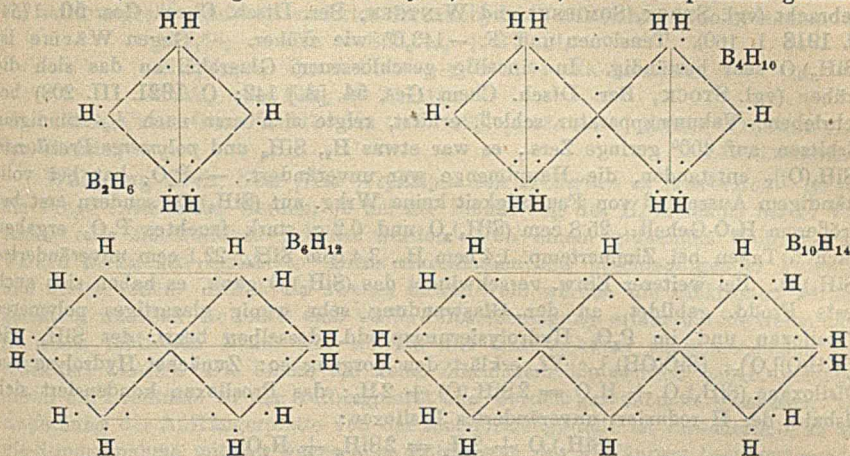
Granville A. Perkins, *Die Struktur von Chlordioxyd und verwandten Verbindungen.* (Vgl. Philippine Journ. of Science 19. 1; C. 1923. I. 734.) Vf. tritt für eine Dreielektronenbindung, also für ein ungerades (odd) Molekül beim Chlordioxyd ein im Einklang mit LEWIS (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 771; C. 1916. II. 535) aber im Gegensatz zu LANGMUIRS Postulat 11 (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 888; C. 1919. III. 742). Er begründet den Satz, daß die Elektronenbindungsstärke eines Atoms mit zunehmender Kovalenz zunimmt (ausgenommen bei mehrfachen Bindungen). Nämlich man kann die Schwierigkeit, die ein anderes Atom z. B. bei der Außenschale von Chlor  $\text{Cl}^-$  (Öl) beim Beiseiterücken von gleichzeitig 2 Elektronen hat, als ein Maß der Elektronenbindungsstärke des univalenten Chlors ansehen. Ebenso ist die Schwierigkeit, 2 der unverteilteten Elektronen in  $\text{Cl} : \ddot{\text{O}} :$  zur Ortsveränderung zu bringen, ein Maß für die Elektronenbindungsstärke von bivalentem Chlor. Allgemeine physikal. Überlegungen bzw. noch besser chem. Evidenz ergeben, daß das verteilte Elektronenpaar in  $\text{ClO}$  weiter vom Chlorkern entfernt ist als die Elektronen in der Schale von  $\text{Cl}^-$  und daß also die unverteilteten Elektronen von  $\text{ClO}$  fester an den Kern gebunden sind als die Schalen-elektronen des  $\text{Cl}^-$ , da erstere infolge Wegziehens der verteilten Elektronen weniger von diesen zurückgestoßen und daher dichter an den Kern gezogen werden. Beim Übergang von der einfachen zur Doppelbindung gilt dieselbe Überlegung, aber da ein Elektronenpaar näher zur ursprünglichen Bindung gezogen wird, schwächt sich letztere ab.

Nach Besprechung der Atomstruktur der Chloroxyde im Zusammenhang mit der Kovalenz der Cl-Atome in ihnen hält es Vf. für sehr wahrscheinlich, daß dem Chlordioxyd in LEWIS Schreibweise folgende Formulierung entspricht:  $\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{O}} :$  (nach Schreibweise des Vfs.  $\text{O} \infty \text{Cl} = \text{O}$ ), die dem chem. Verh. und der Isosterie mit Schwefeldioxyd  $\ddot{\text{O}} : \text{S} : \text{O} :$  gerecht wird. — Da die aus 2 Elektronen bestehende Bindung als einfache bezeichnet wird, ist die in  $\text{ClO}_2$  sich findende Dreielektronenbindung als eine einfache plus einer halben Bindung anzusehen: gekennzeichnet durch einen langen Strich zwischen den beiden Atomen (einfache Bindung) und einen kurzen (halbe Bindung), der an das Atom angrenzt, in dessen Schale eine Fehlstelle ausgefüllt ist. — Vf. gibt zum Schluß die Elektronenformelbilder für Stickstoffdioxyd und Stickoxyd. (Philippine Journ. of Science 19. 729—40. Dez. [8/8.] 1921. Manila, Bureau of Science.)

BEHRLE.



Maurice L. Huggins, *Borhydride*. Auf Grund früherer theoret. Ausführungen (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1607; C. 1923. I. 182) gibt Vf. für die von STOCK und Mitarbeitern (vgl. STOCK, KUSS u. PRIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3115; C. 1915. I. 122) bearbeiteten Borhydride  $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_6H_{12}$  u.  $B_{10}H_{14}$  nachstehende Formelbilder, die analog denen für Äthylen, Butadien, Bzl. u. Naphthalin gebildet



sind und in denen die H-Atome durch 4-Elektronenbindungen gehalten werden. Jede solche Bindung ist von 4 Atomen umgeben. (Journ. Physical Chem. 26. 833-35. Dez. 1922. Berkeley [Calif.], Univ.)

BEHRLE.

Alfred Stock und Carl Somieski, *Siliciumwasserstoffe*. XI. *Die Einwirkung von Sauerstoff auf  $SiH_4$  und  $Si_2H_6$* . (X. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 740; C. 1921. I. 856.) Die flüchtigen Siliciumhydride entzündeten sich an der Luft explosionsartig mit lautem Knall u. verbrennen mit weißer Flamme unter Abscheidung von festen Stoffen; auch unterhalb  $-180^\circ$  können bei Berührung mit  $O_2$  noch heftige Explosionen eintreten. Untersucht wurde der Verlauf der Rk. mit  $O_2$ , Luft und noch  $O_2$ -ärmeren Mischungen von  $O_2$  und  $N_2$ . Die Rk. wurde gemildert, indem man das Oxydationsmittel bei  $-70^\circ$  bis  $-140^\circ$  unter stark vermindertem Druck und ganz langsam zu überschüssigem gasförmigem Hydrid treten ließ. Die Vers. verliefen mit  $SiH_4$  und  $Si_2H_6$  unter verschiedenen Bedingungen im wesentlichen gleichartig.  $O_2$  wurde restlos verbraucht; in erheblicher Menge fanden sich  $H_2$ , teils durch therm. Zers. von  $SiH_4$ , teils durch dessen Oxydation [etwa nach der Gleichung:  $SiH_4 + O = SiH_2(O) + H_2$ ] entstanden, und  $W$ ., das nachträglich aus bei Zimmertemp. nicht mehr beständigen Hydroxylderiv. des  $SiH_4$  gebildet sein dürfte. Flüchtige Oxydationsprod. des  $SiH_4$  traten nur in einzelnen Fällen in ganz geringen Mengen auf. Als Hauptprod. der Oxydation erscheinen nichtflüchtige weiße Prodd., in denen Si mit H, O und OH verbunden ist, vermutlich *polymeres Proxiloxan*,  $[SiH_2(O)]_x$ , *Silicoameisensäureanhydrid*,  $[(SiH(O))_2O]_x$  u. dgl., auf die Alkali leicht einwirkt, vielleicht daneben auch Kieselsäure, und braune Abscheidungen, in denen wahrscheinlich elementares Si vorliegt. Bei der Oxydation des  $Si_2H_6$  trat auch  $SiH_4$  auf. Die auffallenden Erscheinungen bei der Selbstentzündung eines Siliciumhydrids beruhen auf der  $H_2$ -Abspaltung; offenbar spielen sich folgende Vorgänge nacheinander ab: Einsetzen der Oxydation,  $H_2$ -Abspaltung, B. von Knallgas, Entzündung des letzteren mit steigender Reaktionstemp. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3961-69. 9/12. [4/11.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Ch.)

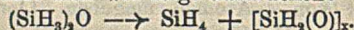
RICHTER.



Alfred Stock und Carl Somieski, *Siliciumwasserstoffe*. XII. Zur Kenntnis des Disiloxans,  $(SiH_3)_2O$ . (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Ausbeute an Disiloxan konnte durch Einw. von Hydraten wie  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  auf  $SiH_3Cl$  gegenüber der Rk. mit  $Ag_2O$  (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1859; C. 1919. III. 1038) nicht verbessert werden. Durch vorsichtigeres Arbeiten mit  $H_2O$  wurde sie auf 55–60% gebracht (vgl. STOCK, SOMIESKI und WINTGEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1754; C. 1918 I. 160). Tensionen und F. –143,6° wie früher. — Gegen Wärme ist  $(SiH_3)_2O$  sehr beständig. In einseitig geschlossenem Glasrohr, an das sich die früher (vgl. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. [A.] 142; C. 1921. III. 208) beschriebene Vakuumapparatur schloß, erhitzt, zeigte sich erst nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 400° geringe Zers., es war etwas  $H_2$ ,  $SiH_4$  und polymeres Prosiloxan  $[SiH_3(O)]_x$  entstanden, die Hauptmenge war unverändert. —  $P_2O_5$  hat bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit keine Wrkg. auf  $(SiH_3)_2O$ , sondern erst bei größerem  $H_2O$ -Gehalt. 25,8 ccm  $(SiH_3)_2O$  und 0,2 g stark feuchtes  $P_2O_5$  ergaben nach 5 Tagen bei Zimmertemp. 1,4 ccm  $H_2$ , 3,4 ccm  $SiH_4$ , 22,1 ccm unverändertes  $(SiH_3)_2O$ . Bei weiterer Einw. verschwindet das  $(SiH_3)_2O$  ganz, es haben sich auch feste Prodd. gebildet, an der Glaswandung sehr wenig glasartiges polymeres Prosiloxan und im  $P_2O_5$  Hydrolyseprodd. desselben bezw. des  $SiH_4$  wie  $[(SiH(O))_2O]_x$ ,  $[SiO(OH)]_x$ . Vf. erklärt den Vorgang so: Zunächst Hydrolyse des Disiloxans  $(SiH_3)_2O + H_2O = 2SiH_3(O) + 2H_2$ ; das Prosiloxan kondensiert sich alsbald, der H reduziert unverändertes Disiloxan:



das gebildete W. wirkt von neuem auf Disiloxan, also gewissermaßen als Katalysator. Die Gesamtrk. läßt sich wie folgt ausdrücken:

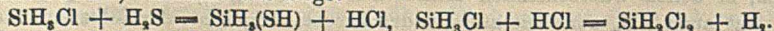


— Analog dürfte die Zers. des dem Disiloxan entsprechenden Imids  $(SiH_3)_2NH$  verlaufen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 752; C. 1921. I. 856), wobei  $NH_3$  als Katalysator wirkt:

$(SiH_3)_2NH + NH_3 = 2SiH_3(NH) + 2H_2$ ;  $(SiH_3)_2NH + 2H_2 = 2SiH_4 + NH_3$ ,  
Gesamtrk.:  $(SiH_3)_2NH \rightarrow SiH_4 + [SiH_2(NH)]_x.$

Auch die Zers. des  $(SiCl_3)_2O$  erinnert an diese Rkk., als Hauptprodd. entstehen  $SiCl_4$  und polymeres  $SiCl_2(O)$  (vgl. TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. Chim. et Phys. [5] 7. 471 [1876]). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 132–35. 10/1. 1923. [21/11. 1922.] Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.) LINDENBAUM.

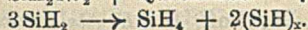
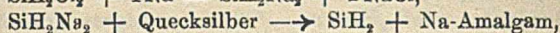
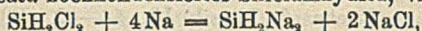
Alfred Stock und Carl Somieski, *Siliciumwasserstoffe*. XIII. Einige Reaktionen der Chlormonosilane und des Disilans. (XII. vgl. vorst. Ref.) 1. Vf. haben Disilan bei gesteigerten Temp. unter vermindertem Druck durch ein Glasrohr geleitet, an welches die bekannte Vakuumapparatur angeschlossen war. Erst über 400° war die Zers. lebhaft. Bei 500° wurden in 4 Stdn. aus 188,6 ccm  $Si_2H_6$ , 151,4 ccm  $H_2$ , 32,2 ccm  $SiH_4$ , 116,2 ccm unverändertes  $Si_2H_6$  erhalten, im Rohr war ein dunkelbrauner Beschlag von Si entstanden, da sich sämtlicher H in den erhaltenen Gasen wiederfand. — 2. Aus  $AgCN$  und  $SiH_3Cl$  war keine Si-Cyanverb. zu erhalten, sondern bei 150° wenig  $H_2$ , ferner  $HCH$  und  $(CN)_2$ . Auch aus  $Ag_2S$  und  $SiH_3Cl$  war keine S-haltige Si-Verb. zu gewinnen. Aus  $H_2S$  und  $SiH_3Cl$  bei Ggw. von  $AlCl_3$  schien bei 150° neben H und  $SiH_2Cl_2$  eine flüchtige S-haltige Si-Verb. entstanden zu sein, vielleicht wie folgt:



3. Im Anschluß an frühere Verss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 524; C. 1921. I. 807) haben Vf. Na-Amalgam auf  $SiH_2Cl_2$  wirken lassen. 158,7 ccm  $SiH_2Cl_2$  mit  $\frac{1}{8}$  %ig. Amalgam (364,1 mg Na in 8 ccm Hg = 2 Atome Na) 5 Stdn. bei 21° geschüttelt und 14 Tage stehen gelassen. Erhalten 0,9 ccm  $H_2$ , 46,1 ccm  $SiH_4$ . Das Amalgam war in Hg, NaCl und ein darauf schwimmendes Si-haltiges graues Pulver über-



gegangen. Letzteres gab mit W. alkal. Rk. und  $H_2$ -Entw., löste sich in NaOH unter stärkerer  $H_2$ -Entw. Im Hochvakuum bei  $100^\circ$  nicht flüchtig. Gab mit  $KMnO_4$  und HCl im Dunkeln starke weinrote Luminescenz, ähnlich den aus Calciumsilicid mit HCl von KAUTSKY (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 117. 209; C. 1921. III. 767) erhaltenen Verbb. des Radikals  $Si_2OH$  (Silical). Bruttoformel  $SiH_{1,16}$ . Ist offenbar ein stark ungesätt. hochkondensiertes Siliciumhydrid, vielleicht wie folgt entstanden:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 247–52. 10/1. 1923. [2/12. 1922.] Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.) LINDENBAUM.

**Wolfgang Aich**, *Über freie Weglängen von H-Kernen in Wasserstoff*. Es soll die Frage entschieden werden, ob bei der Ionisierung des  $H_2$ -Moleküls bei 17 Volt Atom- oder Molekülionen gebildet werden. Von einem glühenden Wolframdraht werden Elektronen emittiert. Diese durchlaufen ein beschleunigendes Potential und bilden Ionen. Durch ein zweites elektr. Feld werden die Elektronen zurückgehalten, während die Ionen eine weitere Beschleunigung erfahren. Sie treten dann in einem feldfreien Raum ein, wo sie mit Gasmolekülen zusammenstoßen und reflektiert werden. Die Ionen, die keine Zusammenstöße erlitten haben, gelangen durch ein Drahtnetz zu der Auffangplatte und werden galvanometr. gemessen. Die Entfernung der Auffängerplatte von der Ionenbildungsstelle ist veränderlich, so daß die Stromabnahme mit der wachsenden Entfernung des Auffängers bestimmt werden kann. Aus den gemessenen freien Weglängen ergibt sich dann die Summe des Molekül- und Ionenradius zu  $\sigma_I + \sigma_M = 1,35 \cdot 10^{-8}$  cm, während die kinet. Gastheorie für den Radius eines  $H_2$ -Moleküls  $\sigma_M = 1,18 \cdot 10^{-8}$  cm ergibt. Die Übereinstimmung beider Werte innerhalb der Fehlergrenze berechtigt zu dem Schluß, daß die Ionen keine Molekülionen, sondern  $H^+$  seien. Würden sich Molekülionen bilden, so wäre  $\sigma_I + \sigma_M = 2,4 \cdot 10^{-8}$  cm. (Ztschr. f. Physik 9. 372–78. 27/5. [28/3.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie.) BECKER.

**E. Buch Andersen**, *Über die Synthese von Ammoniak durch Stoß langsamer Elektronen*. Frühere Beobachtungen ließen vermuten, daß eine Synthese von  $NH_3$  aus seinen Elementen eintritt, wenn ein Gemisch von  $N_2$  und  $H_2$  mit langsamen Elektronen bombardiert wird, dessen Geschwindigkeit zur Ionisation der betreffenden Gase ausreicht. Der Zweck dieser Arbeit ist, die zur  $NH_3$ -Synthese ausreichende Minimumenergie der Elektronen zu ermitteln. Die verwendete Apparatur bestand aus einem kugelförmigen Glasgefäß von 800 ccm Inhalt, in welchem 2  $12 \times 30$  mm große Pt-Bleche als Anoden voneinander 5 mm entfernt waren. Zwischen beiden befand sich als Elektronenquelle ein Wolframglühkathode. Der Druck in dem Reaktionsgefäß wurde mittels eines MAC LEODmanometers gemessen. Das gebildete  $NH_3$  wurde durch  $H_2SO_4$  absorbiert. Vers. mit einem  $N_2-H_2$ -Gemisch nach stöchiometr. Verhältnissen bei 1 Milliamp. Elektronenstromstärke und einem beschleunigenden Potential von 26 Volt ergaben eine Druckabnahme im Reaktionsgefäß. Nach 70 Min. stellte sich ein konstanter Enddruck ein, welcher etwa 60% des Anfangswertes betrug. Die reinen Ausgangselemente für sich allein unter diesen Bedingungen behandelt, zeigten keinen Druckabfall. Außerdem wurde  $NH_3$  mittels des NESSLERSchen Reagens nachgewiesen. Betrachtet man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der beschleunigenden Spannung, so ergibt sich ein starkes Einsetzen der Rk. bei der Ionisierungsspannung des  $N_2$  (17,7 Volt). Doch läßt sich eine schwache  $NH_3$ -B. schon etwa 1,5 Volt unterhalb dieses krit. Wertes nachweisen, so daß eine Ionisierung des  $N_2$ -Moleküls nicht unbedingt notwendig zu



sein scheint. Von 17,7 Volt ab nimmt nur die Zahl der angeregten Moleküle sehr zu. Die Wellenform der Reaktionsgeschwindigkeitsionisierungspotentialkurve zeigt, daß die kinet. Energie der Elektronen nicht ausschließlich für die  $\text{NH}_3$ -Synthese verbraucht wird, sondern daß Nebenrkk. stattfinden. Verss. mit Gasgemischen von wechselnder Zus. zeigen, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nicht bei dem stöchiometr. Verhältnis (25%  $\text{N}_2$ ) liegt, sondern bei einem Druck von 0,45 mm bei etwa 93%  $\text{N}_2$ . (Ztschr. f. Physik 10. 54—62. 2/6. [19/4.] 1922. Göttingen.)

BECKER.

Eugen Posnjak und Ralph W. G. Wyckoff, *Die Krystallstruktur der Alkalihalogenide*. II. (I. vgl. WYCKOFF, Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 429; C. 1922. III. 1367.) In derselben Weise wie früher wurden weiterhin Pulver-Röntgenogramme aufgenommen von LiCl, LiBr, LiJ, NaF, KF, CsF; von RbF wurde trotz Aufnahme an vier verschiedenen Präparaten stets dasselbe schwer mit einer einfachen Struktur verträgliche Photogramm erhalten, so daß weitere Unters. notwendig ist. — Für alle oben genannten Salze ergab sich NaCl-Struktur, was für CsF im Gegensatz zu CsCl u. CsBr (vgl. I. Mitt.) auffällig ist. Die Gitterdimensionen und röntgenograph. ermittelten DD. werden wie folgt angegeben: LiCl:  $d_{100} = 5,17 \pm 0,02 \text{ \AA.}$ ; D. 2,02; LiBr:  $d_{100} = 5,48 \pm 0,02 \text{ \AA.}$ ; D. 3,46; LiJ:  $d_{100} = 6,06 \pm 0,02 \text{ \AA.}$ ; D. 3,94; NaF:  $d_{100} = 4,615 \pm 0,01 \text{ \AA.}$ ; D. 2,78; KF:  $d_{100} = 5,36 \pm 0,01 \text{ \AA.}$ ; D. 2,48; CsF:  $d_{100} = 6,03 \pm 0,02 \text{ \AA.}$ ; D. 4,52. — Zu bemerken ist, daß bei LiJ Schwierigkeiten in der Herst. eines wasserfreien Präparates vorlagen, so daß die Resultate hier unsicherer sind. Bei CsF lag keine anderweitige Best. der D. vor. Zur Ermittlung der Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped wurde daher von H. E. Merwin der Brechungsindex des CsF zu  $1,478 \pm 0,005$  bestimmt. Mittels der GLADSTONEschen Beziehung ergibt sich dann ein angenäherter Wert für die D. zu 4,38 und daraus 4 Moleküle im Elementarparallelepiped. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 248—51. 19/5. [20/4.] 1922. Washington, Geophys. Labor.)

SPANGENBERG.

Hermann Kunz-Krause, *Über „Soggen“- (Hohlpyramiden-) Bildung bei den Alkalihalogeniden*. Unter der Bezeichnung „Soggenkrystall“ ist nicht die der französ. Benennung (trémies) entsprechende deutsche Bezeichnung für die zuerst beim NaCl beobachteten Krystallkombinationen zu verstehen, sondern der Ausdruck „Soggen“ ist ein Zeitwort, das nach FEHLING-KOLBE (Handwörterbuch d. Chem. 8. 45) die Gewinnung des NaCl durch Eindampfen der konz. Sole bedeutet. Vf. beobachtete, daß auch die Krystallwürfel des KJ das gleiche Aggregationsvermögen besitzen wie die des NaCl. Die durch das Zufließen der umgebenden konz. Lsg. nach dem Ausscheidungsorte eines Erstkrystalls bedingten Stöße geben Veranlassung zur anlagernden Abscheidung aller weiteren Krystalle. Wahrscheinlich liefert auch KBr die gleichen kombinationsisomorphen Aggregate treppenförmiger Hohlpyramiden. Vf. schildert die Wachstumserscheinungen dieser Krystallbildung und empfiehlt dafür die Bezeichnung „Soggen“. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 329—34. Dezember [19/9.\*] 1922. Dresden, Tierärztl. Hochsch., Chem. Inst.)

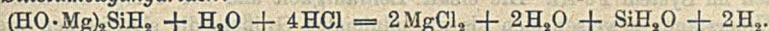
DIETZE.

E. Botolfsen, *Beitrag zur Kenntnis des Calciumammoniums*. Vf. hat die Calciumammoniumverb. im Temperaturbereich von  $-15^\circ$  bis  $+30^\circ$  erneut untersucht und oberhalb  $+20^\circ$  die Existenz eines Körpers mit geringerem  $\text{NH}_3$ -Gehalt wahrscheinlich gemacht. Teigige Beschaffenheit von  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_4$ , von der MOISSAN berichtet, und von  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_6$  wurde nicht beobachtet und wird auf Verunreinigung mit Natriumammonium zurückgeführt. Oberhalb  $+30^\circ$  zerfällt das Calciumammonium beim Erhitzen im Vakuum unter Explosion, wobei als Zerfallsprodd.  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{CaH}_2$  und  $\text{H}_2$  nachgewiesen werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 561—67. Juni. [24/3.] 1922. Straßburg, Lab. de Chim. min.)

REGLIN.



**Robert Schwarz und Erich Konrad, Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung aus Magnesiumsilicid (I).** Die gewöhnlich für die Silanbildung aufgestellte Gleichung:  $Mg_2Si + 4HCl = SiH_4 + 2MgCl_2$ , entspricht nicht den Tatsachen, da nur wenige % des Si als Silan erscheinen und daneben stets Siliciumoxydhydrate entstehen. Bei völliger Zers. von Mg-freiem  $Mg_2Si$  mit wss. HCl bei 0° erhält man *Dioctadecylsiloxan*,  $H_2Si_2O_3$ , das jedoch nur das Endprod. verschiedener Zwischenrkk. darstellt. Bei genügend langsamer Zers. des Silicides mit alkoh. HCl unter guter Kühlung reagieren ca. 90% unter  $H_2$ -Entw. etwa entsprechend der Gleichung:  $Mg_2Si + 4HCl + 2H_2O = 4H_2 + 2MgCl_2 + SiO_2$ , vermutlich unter intermediärer B. von  $(H \cdot Mg)_2Si \cdot O$  und  $MgH_2$ . Die übrigen 10% gehen nach der Gleichung:  $Mg_2Si + 2H_2O = (HO \cdot Mg)_2SiH_2$  in ein weißes primäres Prod.  $Mg_2(OH)_2SiH_2$  über, das bei Luftzutritt unter B. von Si und  $SiO_2$  verpufft, durch W. zers. wird,  $KMnO_4$  und alkoh.  $Br_2$  augenblicklich entfärbt u.  $AgNO_3$  reduziert. Die weitere Hydrolyse dieses Primärprod. führt zur B. von *Silanen*, deren Menge mit steigender Verd. des A. wächst:  $(HO \cdot Mg)_2SiH_2 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2 + SiH_4$ , und *Siliciumoxydhydriden*:



$Mg_2Si$  wurde durch Anzünden eines Gemenges aus 1 Teil  $SiO_2$  und 2 Teilen Mg mit Hilfe von Mg-Band und Erkaltenlassen in Eis im  $H_2$ -Strom dargestellt. Die rein blauen Krystalle wurden ausgelesen und durch Ä. und  $C_2H_5Br$  von überschüssigem Mg befreit. Die Darst. muß in kleinen Portionen erfolgen, da sonst freies Si entsteht. 10 g Silicid werden mit einem Gemisch von 50 ccm konz. HCl und 500 ccm A. im  $H_2$ -Strom unter Lichtabschluß zers. Das graue bis bräunliche Reaktionsprod. wird möglichst rasch im  $CO_2$ -Strom filtriert und mit A. u. Ä. getrocknet. Nach Zers. des Siliciumoxyds mit  $NH_3$  und wiederholtem Abdampfen mit konz. HCl wird Mg im Filtrat bestimmt. Der Rückstand,  $Si + FeSi_3$ , wird mit HF abgeraucht, das zurückbleibende elementare Si mit  $Na_2CO_3$  aufgeschlossen und im Filtrat des Aufschlusses Fe ermittelt. Der direkt an Si gebundene H wird durch Zers. mit KOH bestimmt. Bei steigender Verd. des A. entstehen Gemenge von entflammaren Primärprodd. mit abnehmendem Mg- und steigendem Si-Gehalt. Die Zers. im rein wss. Medium wurde analog durchgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3242—52. 14/10. [7/8.] 1922. Freiburg i. Br., Chem. Inst.) RICHTER.

**Arne Westgren und Gösta Phragmén, Zum Krystallbau des Eisens und Stahles. II.** (I. vgl. WESTGREN u. LINDH, Ztschr. f. physik. Ch. 98. 181; C. 1921. IV. 1361.) Der Inhalt ist identisch mit demjenigen einer anderweit (Engineering 113. 630; C. 1922. III. 331) veröffentlichten. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 1—25. 17/8. [April] 1922. Stockholm, Metallograf. Inst.) WILKE.

**Karl Daeves, Über das Kornwachstum unbearbeiteten Eisens und die nach Glühen über 1100° auftretende Streifenstruktur.** Bei Glühungen über etwa 1125° tritt bei C-armem Fe eine neue Strukturform auf, dad. gek., daß Perlit und Ferrit in bestimmten Richtungen — anscheinend kristallograph. orientiert — ausgeschieden sind. Diese Struktur ist mit einer starken Kornvergrößerung verbunden u. bewirkt schlechtere Eigenschaften; sie kann durch Glühen des Materials bei 900° beseitigt werden: Bei rascher Abkühlung ist der Perlit nicht oder nur teilweise ausgeschieden; bei langsamer Abkühlung kann die Struktur in n. aber grobes Korn verwandelt werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 167—72. 21/11. [24/8.] 1922. Bismarckhütte, Metallograph. Versuchsanstalt. Düsseldorf.) WILKE.

**W. Schneider, Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Lage der Haltepunkte und das Gefüge der Kohlenstoffstähle.** Der Einfluß der Erhitzungs- oder Abkühlungsgeschwindigkeit wurde beim Perlitpunkt ganz besonders beobachtet. Der  $A_2$ -Punkt äußert sich noch selbst bei der geringen Abkühlungsgeschwindigkeit von 0,07°/Sekunden als Haltepunkt. Die Anfangstemp. ist von Einfluß auf die



Lage der Haltepunkte. Kurven von in W. abgeschreckten Proben sind aufgenommen worden, um die Erniedrigung bei höheren Geschwindigkeiten, als sie die Luftkühlung hervorruft, zu untersuchen. Dabei ergab sich noch bei der mkr. Unters., daß die in W. von 55° bis 75° abgeschreckten Proben einen mit der Temp. des Abschreckbades wachsenden troostit. Kern, die bei 30° abgeschreckten Proben einen martensit. hatten. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Entstehung des *Martensits* mit einer Wärmetönung verbunden ist. (Stahl u. Eisen 42. 1577—84. 19/10. 1922. Breslau, Techn. Hochsch.) WILKE.

**N. Kurnakow, G. Urasow und A. Grigorjew, Legierungen des Eisens mit Aluminium.** Durch die Schmelzvorgänge, die Mikrostruktur, die elektr. Leitfähigkeit u. Härte des Systems Fe-Al kommen Vff. zur Überzeugung, daß sich am Gefüge der bei gewöhnlicher Temp. erstarrten Schmelzen folgende Körper beteiligen: Al, das sich in überwiegender Menge im Eutektikum befindet; ein Körper, „ $\delta$ -Phase“, von veränderlicher Zus. u. feste Legg. von Al in  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Fe. Der „ $\delta$  Phase“, einer schönen krystallin. Substanz, entspricht die maximale Änderung der Eigenschaften im System Fe-Al. Die elektr. Leitfähigkeit und der Temperaturkoeffizient des Widerstands erweisen sich als die minimalen Größen, die sich in den Grenzen der  $\delta$ -Phase ständig ändern. Sie besitzt die größten Härtezahlen (300—380 kg pro 1 qmm); andererseits ist die Sprödigkeit dieses Körpers sehr groß. Deshalb muß die  $\delta$ -Phase als ein selbständiges chem. Individuum von veränderlichen Zus. angesehen werden. Sie erweist sich als Repräsentant binärer Verbb. variabler Zus. vom Bertholletypus (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1007). Im Besitze sämtlicher Merkmale von chem. Individuen hat die Substanz keine singulären oder DALTONSche Punkte. Komponenten und Träger der Eigenschaften der  $\delta$ -Phase müssen wahrscheinlich unbekannte instabile Verbb. von Al und Fe sein, die miteinander feste Legg. zu bilden vermögen, die wiederum in gewissen Konzentrationsgrenzen stabil sind. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 207—27. 18/12. 1922. [22/10. 1918.] St. Petersburg, Chem. Lab. des Berginst.; Lab. des Polytechn. Inst.) WI.

**Jan Zawadzki, Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpermanganat.** Vf. berechnet aus den Messungen von BAYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2488; C. 1900. II. 940) über den Verlauf der Rk. zwischen  $H_2O_2$  und  $KMnO_4$ , daß das Zeitgesetz dieses Vorgangs durch die Differentialgleichung 
$$\frac{dx'}{dt} = \frac{K_2}{\sqrt{a}} \cdot \frac{(1-x')}{\sqrt{x'}}$$
 ausgedrückt

wird, worin  $a$  die Anfangskonz. des Reaktionssubstrats,  $(1-x')$  die jeweilige Konz. des Reaktionssubstrats nach der Zeit  $t$ ,  $x'$  die jeweilige Konz. des Reaktionsprod. (des Sauerstoffgases) nach der Zeit  $t$ , schließlich  $K_2$  den konstanten Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten  $K' = \frac{K_2}{\sqrt{a}}$  wurden bei  $-16^\circ$  u.  $+15^\circ$  die Zahlenwerte  $K'_{-16} = 0,119$  und  $K'_{+15} = 0,379$  erhalten, aus denen sich der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante  $t$  zu 1,452 ergibt. (Roczniki Chemji 1. 135—39. 1921. Warschau, Politechnikum, Inst. f. anorgan. Chem.) LOR.

**L. Vegard, Die Struktur der isomorphen Gruppe  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ .** Die Unters. der wasserfreien Salze wurde nach der DEBYE-SCHERRER-Methode vorgenommen. Sämtliche vier Verbb. gehören der tetraedr.-pentagon-dodekaetr. Klasse des kubischen Systems an. Der Elementarkörper enthält 4 Moleküle. Die Metallatome bilden ein flächenzentriertes Gitter, welches durch die drei Hauptebenen durch das Zentrum in acht kleine Würfel geteilt wird. Jeder dieser  $\frac{1}{8}$  Elementarkörper enthält 1 N- und 3 O-Atome. Diese wird so angeordnet, daß diese 4 Atome ihrerseits einen kleinen Würfel bilden, dessen Eck-



punkte in die Raumdiagonalen des Elementarkörpers fallen. Drei der einander diagonal gegenüberliegenden Eckpunkte sind mit O-, der vierte mit dem N-Atom besetzt. Durch die B. des Strukturfaktors ließen sich für alle Schwerpunkte die Parameter festlegen. Die gemessenen und berechneten Intensitäten stimmen gut überein. Nimmt man mit BRAGG die Atome als Kugeln an, so berühren sich die N u. O, sowie die O- und Metallatome. Berechnet man die Atomradien und vergleicht diese mit den BRAGGSchen Werten ( $r_O \approx r_N$ ), so zeigt sich, daß die Atome in den isomorphen Nitratgruppen einen größeren Raum verlangen als in anderen Salzen. Während nach BRAGG  $r_{O_2} = r_N = 0,65 \text{ \AA}$ . ist, berechnet Vf. bei den Nitraten  $r_O = r_N = 0,750 \text{ \AA}$ . Für die Kantenlängen  $a$  der Elementarwürfel und für die daraus berechneten DD.  $\rho$  ergeben sich folgende Werte:

	$a$	$\rho$		$a$	$\rho$
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	7,84 Å.	4,533	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	7,81 Å.	2,930
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	8,11 „	3,240	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	7,60 „	2,966

(Ztschr. f. Physik 9. 395—410. 27/5. [9/4.] 1922. Christiania, Univ., Phys. Inst.)

BECKER.

J. Stephan van der Lingen, *Über die durch Röntgenstrahlen erregte Fluoreszenz des Quecksilberdampfes*. (Vgl. VAN DER LINGEN und WOOD, Astrophys. Journ. 54. 149; C. 1922. I. 1225.) Hg-Dampf von verschiedenen DD. wurde in einem geschlossenen Quarzkölbchen abwechselnd Röntgenstrahlen und Cd-Funkenlicht ausgesetzt und die Temp. beobachtet, bei welcher sichtbare Fluoreszenz auftrat. Das Fluoreszenzspektrum wurde mittels eines HILGERSchen Quarzspektrographen gemessen. In beiden Fällen tritt die sichtbare Fluoreszenz bei derselben Temp. auf, nur war die Intensität bei der Erregung durch Röntgenstrahlen größer als durch den Cd-Funken. Bei der Verwendung von weichen Röntgenstrahlen (durch eine 1 mm dicke Glasplatte absorbiert) besteht das Fluoreszenzspektrum aus zwei strukturlosen Banden von 4350—5500 und 3100—3600 Å. und aus 5 Emissionslinien bei 3140, 3660, 4050, 4350 und 5500 Å. Für härtere Röntgenstrahlen treten nur die Linien 4050 und 4350 Å. und die Bande oberhalb 4350 Å. auf. Die ultraviolette Bande war sehr schwach und, ohne ein Maximum zu zeigen, gegen das ultraviolette Ende abgeschattigt. Bei höheren DD. verschwinden diese Linien. Die von STEUBING (Physikal. Ztschr. 10. 787; C. 1910. I. 140) im Ultraviolett gefundenen Linien bei 2536 und 2346 Å. traten nicht auf. (Ztschr. f. Physik 10. 38—40. 2/6. [27/4.] 1922. Baltimore.)

BECKER.

Walther Gerlach und Otto Stern, *Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld*. In Fortführung früherer Verss. (Ztschr. f. Physik 8. 110; C. 1922. III. 115) wurden wesentliche Verbesserungen in Methode und Apparatur vorgenommen, über die noch ausführlicher an anderer Stelle veröffentlicht wird. Die photograph. Aufnahmen zeigten, daß der Ag-Atomstrahl in inhomogenen Magnetfeld in 2 diskrete Strahlen aufgespalten wird. Es sind keine unabgelenkten Atome nachweisbar. Die Anziehung ist etwas stärker als die Abstoßung. Vf. erblicken in diesen Ergebnissen den direkten experimentellen Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. (Ztschr. f. Physik 9. 349—52. 27/5. [1/4.] 1922. Frankfurt a. M. Rostock i. M.)

BEHRLE.

Walther Gerlach und Otto Stern, *Das magnetische Moment des Silberatoms*. (Vgl. vorst. Ref.) Die rechner. Auswertung der Messungen ergab nun, daß das magnet Moment des Ag-Atoms im Gaszustand ein BOHRsches Magneton ist. (Ztschr. f. Physik 9. 353—55. 27/5. [1/4.] 1922. Frankfurt a. M.)

BECKER.

H. Rausch von Traubenberg, *Über die Möglichkeit der räumlichen Quantelung von angeregten Wasserstoffatomen im Magnetfeld*. Der experimentelle Beweis für die Richtungsquantelung im Magnetfeld im Normalzustand ist für Ag-Atome von



GERLACH und STERN (Ztschr. f. Physik 9. 349; zweitvorst. Ref.) erbracht worden. Man kann die von einigen Beobachtern gefundene teilweise Polarisation des von verschiedenen Lichtquellen im Magnetfelde ausgesandten Lichtes ebenfalls als eine quantenhafte Ausrichtung der emittierenden Atome im Magnetfelde ansehen. Vf. verfolgte diese Verhältnisse bei Kanalstrahlen, wo die Dinge infolge des geringen Druckes besonders einfach liegen. Man hat hier die Möglichkeit, durch Messung des Polarisationszustandes verschiedener Spektrallinien die Erscheinung bei verschiedenen Quantenzuständen der betreffenden angeregten Atome unter übersichtlichen Bedingungen zu verfolgen. Verss. mit  $H$ -Atomen empfehlen sich zunächst, weil bei ihnen das magnet. Moment durch ein einziges umlaufendes Elektron bedingt ist. Der aus einer Kathodenbohrung austretende Kanalstrahl passierte zwei durchbohrte Polschuhe, zwischen denen sich ein magnet. Feld herstellen ließ. Der zwischen den Polschuhen befindliche Teil des Kanalstrahles wurde auf dem Spalt eines Prismenspektrographen abgebildet. Die Spektrallinie  $H_{\beta}$  wurde durch eine Lupe betrachtet, vor der sich ein drehbarer Nicol befand. Bei Einschalten des Magnetfeldes zeigte sich ein schwacher, aber deutlicher Unterschied zwischen beiden Nicolstellungen. Er deutet darauf hin, daß die angeregten  $H$ -Atome sich mit ihrer Impulsachse in die Richtung des magnetischen Feldes teilweise einstellen. Bei höherem Druck ließ sich die Erscheinung infolge von Störungen (Zusammenstöße u. elektrische Feldwirkungen der Moleküle) nicht mehr nachweisen. (Naturwissenschaften 10. 791—92. 8/9. [12/8.] 1922. Göttingen.)

BYK.

O. E. Frivold, *Einfluß kleiner Mengen von Eisen auf die Suszeptibilität diamagnetischer Elemente.* (Zweite Mitteilung.) (I. vgl. Ann. der Physik [4] 57. 471; C. 1919. I. 414.) Die Feldabhängigkeit der Suszeptibilität bei allen früher untersuchten Elementen außer Au läßt sich nicht mit der Theorie von GANS (Ann. der Physik [4] 49. 149 [1916]) in Verb. bringen. Ihr Verlauf deutet vielmehr darauf hin, daß sie von ferromagnet. Verunreinigungen (Fe) herrührt. Da die spezif. Suszeptibilität des Fe maximal 20 C. G. S.-Einheiten, die der diamagnet. Elemente  $-0,1 \cdot 10^{-6}$  bis  $-10^{-6}$  beträgt, können auch minimale Spuren Fe in freiem Zustand einen beträchtlichen Einfluß ausüben. Im Falle der B. von Mischkristallen dagegen wirkt Fe wesentlich schwächer; es verhält sich dann nicht ferro-, sondern nur paramagnet. Bei den Verss. befand sich das Untersuchungsmaterial in einem inhomogenen Magnetfeld. Die Kraftwrkg. wird mit einer kompensierten Torsionswaage gemessen, die Kräfte der Größenordnung  $10^{-4}$  Dyn noch zu messen gestattet. — *Ag.* Ausgangsmaterial war reines Ag einer Juwelierfirma (Fe-Gehalt 0,12‰). Die Probe ist paramagnet. bei schwachen Feldern. Dann wurde das Ag weiter elektrolyt. gereinigt, wobei Fe quantitativ nicht mehr nachweisbar war. Man hat nunmehr eine vom Felde unabhängige diamagnet. Suszeptibilität. Dies gilt für einen Bereich von 200—4000 Gauß. — *Ag-Fe-Legierungen.* Geht man vom elektrolysierten Ag aus und gibt bekannte Mengen Fe zu, so kann eine magnet. und chem. Analyse der Legierung darüber entscheiden, ob der beobachtete Paramagnetismus des ungereinigten Ag von Fe herrührt. Die Frage ist zu bejahen. Vollständig bleibt die Suszeptibilität des Fe in der Legierung nicht erhalten. — *Zn-Fe-Legierungen.* Außer Ag-Fe, wo keine Mischbarkeit besteht, wurde auch die Kombination Zn-Fe untersucht, wo sich Mischkristalle bilden. Hier beeinflußt das Fe die Suszeptibilität wenig, und eine Feldabhängigkeit ist nicht vorhanden. Bei Proben mit einem höheren Fe-Gehalt von 3,59 und 10,07‰ wurde eine positive Suszeptibilität gefunden. Dies widerspricht Verss. von LEHMANN (Physikal. Ztschr. 22. 601; C. 1922. I. 1133), was wohl an der nicht völlig gleichartigen Beschaffenheit der Legierungen liegt. Es kann bzgl. der B. der Mischkristalle Verzögerung eintreten. (Ann. der Physik [4] 68. 356—68. 17/8. [24/3.] 1922. Christiania, Phys. Inst.)

BYK.



Erling Schreiner, *Über das elektromotorische Verhalten von Silber-Cadmium-Legierungen*. Auf Grund der Potentialmessungen u. Messung des Temperaturkoeffizienten der E.-K. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Verb.  $AgCd$ ,  $Ag_2Cd_3$  und  $AgCd_4$  existieren. Dabei konnte  $AgCd$  nur an Legierungen nachgewiesen werden, die 3—4 Monate bei Zimmertemp. lagerten. Legierungen mit 0—40% Cd dürften eine feste Lsg. von Ag und Cd sein, während die zwischen 50 u. 60% Cd, nach den elektromotor. Messungen zu urteilen, sich im labilen Zustande befinden u. allmählich reagieren unter B. der bei Zimmertemp. stabilen Verb.  $AgCd$ . (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 173—84. 21/11. [24/8.] 1922. Trondhjem, Lab. der Techn. Hochschule.)

WILKE.

Assar Hadding, *Über das Vorkommen des Germaniums im Kassiterit*. Ge ist in seinem natürlichen V. stets nahe mit Sn verbunden. Vf. untersuchte mittels röntgenspektrograph. Analyse Zinnstein ( $SnO_2$ ) von Finbo bei Falun und fand stets deutliche Germaniumlinien. Zufolge einer Analyse von BERZELIUS enthält er 93,60  $SnO_2$ , 2,40  $Ta_2O_5$ , 1,40  $Fe_2O_3$  u. 0,80  $Mn_2O_3$ . — Röntgenspektroskop. zeigten sich die Spektrallinien  $Mn \alpha$ ,  $Fe \alpha$ ,  $Cu \alpha$  (von der Antikathode),  $Ta \alpha$ ,  $Zn \alpha$ ,  $Cu \beta_1$ ,  $Ta \beta_1$ ,  $Ta \beta_2$ ,  $Ge \alpha$ ,  $Ge \beta_1$ ,  $Sn \alpha$ ,  $Sn \beta_1$ . Unter Berücksichtigung der Linienintensität wird geschlossen, daß Ge in kleinerer Menge als Mn, Zn in kleinerer Menge als Ge im Mineral enthalten ist. — Auch eine Probe von Kassiteritsand aus Mamacka enthielt bei gleichartiger Unters. Ge, dagegen konnte im Kassiterit von Pitkäranda (Finnland) u. von Schlaggenwald (Böhmen) kein Ge nachgewiesen werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 123. 171—72. 8/8. [Mai] 1922. Lund, Geol.-mineralog. Inst.)

SPANGENBERG.

K. B. Koch und R. Dieterle, *Die Elastizität einiger Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt nahe liegen*. (Vgl. KOCH und DANNECKER, Ann. der Physik [4] 47. 197; C. 1915. II. 69.) Die früheren Unters. über den Torsionsmodul werden jetzt durch solche über den Dehnungsmodul ergänzt. Wegen der großen Formänderungs- und Nachwirkungserscheinungen der Metalle bei höheren Temp. kam die stat. Methode u. die der Längsschwingungen nicht in Betracht. Dagegen lieferten die Querschwingungen bis zum Weichwerden des Stoffes brauchbare Ergebnisse. Aus theoret. Gründen (Berechnung des anderen Elastizitätskoeffizienten) wäre es günstig gewesen, dasselbe Material in demselben Zustand u. in derselben Form, als Draht, wie bei den Torsionsvers. zu benutzen. Doch ist bei der gleichen Temperatur der elast. Zustand eines Drahtes nicht eindeutig bestimmt. Da Drähte bei Querschwingungen überhaupt keine gut definierten Schwingungszahlen besitzen, wurden Streifen mit rechteckigem Querschnitt verwandt. Danach war es nicht mehr möglich, die gemessenen Dehnungs- und Torsionsmoduln zur Berechnung der POISSONSchen und anderer Konstanten zu benutzen. Die Eigenschwingungen wurden durch einfachen Anstoß erzeugt. Untersucht wurden  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Al$ ,  $Au$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ , *Duraluminium*, *Messing*. Die Vorbehandlung spielt auch bei den Streifen für die elast. Eigenschaften eine bedeutende Rolle. Die Abnahme des Dehnungsmoduls für zunehmende Temp. ist stärker als linear. Der Elastizitätsmodul bei Zimmertemp. ist bei manchen Stoffen kleiner, als in den Tabellen der Literatur angegeben, was vielleicht durch Ausglühen bei hohen Temp. bedingt ist. Der Dehnungsmodul des Ni zeigt als Temperaturfunktion einen abnormen Verlauf, besitzt bei 300° ein Maximum, bei 110° ein Minimum. Doch liegen anderweitige Arbeiten vor, die für Ni zu anderen Ergebnissen gekommen sind. (Ann. der Physik [4] 68. 441—62. 31/8. [28/3.] 1922. Bad Liebenzell im Schwarzwald und Charlottenburg.)

BYK.

Kurt Fischbeck, *Über den spezifischen Widerstand, dessen Temperaturkoeffizienten und die Thermokräfte ternärer Mischkristalle*. Nach Verss. von MATTHIESSEN (1860) über die Leitfähigkeit binärer Mischkristallreihen aus Au, Ag u. Cu u. den



vom Vf. gemessenen spezif. Widerständen ternärer Legierungen dieser Metalle ergab sich die Fläche des spezif. Widerstandes bei 20° im ternären System. Die Fläche des Temperaturkoeffizienten des spezif. Widerstandes konnte, nach Verss. des Vf. an ternären Legierungen von Au, Ag u. Cu sowie früherer Autoren an binären Mischkristallreihen, konstruiert werden; ebenso wie die Fläche der Thermokraft. Die Thermokräfte wachsen beschleunigt mit der mittleren Temp. der bei den Lötstellen der ternären Legierungen mit dem Cu sowie mit deren Temperaturdifferenz. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 125. 1—27. 21/11. [28/7.] 1922. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. der Univ.)

WILKE.

**Tsutomu Matsuda**, *Über die Umwandlungen in Bronze, Aluminiumbronze und Messing*. Es wird über die durch die eutekt. Umwandlungen bedingten mechan. und physikal. Eigenschaftsänderungen unter Beigabe von Schliß- und Kurvenbildern berichtet. Bei der Bronze, deren Umwandlungspunkt beim Erhitzen bei 530°, beim Abkühlen bei 505° liegt, ändern sich Ausdehnung, spezif. Widerstand und thermoelekt. Eigenschaften unstetig. Temp. oberhalb des U-Punktes haben auf Härte und Dehnbarkeit Einfluß, unterhalb keinen. Ähnlich verhält sich die Aluminiumbronze, für die die Temperaturdifferenz beim Erhitzen und Abkühlen 60° beträgt, U-Punkt 560°. Beide Legierungen gleichen in dem untersuchten Verh. dem Stahl. — Abweichend verhält sich Messing, U-Punkt 460°; der Fortschritt der Umwandlung ist nicht eine Funktion der Zeit des Erhitzens, sondern nur abhängig von der Temp. Die Umwandlung ist bei 480°, dem krit. Punkt, beendet. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I.] 11. 223—68. Sept. 1922. [25/10. 1921.] Osaka, Sumitomo Copper Works.)

REGLIN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Earl V. Shannon und Edgar T. Wherry**, *Bemerkungen über weiße Chlorite*. Nach Ansicht der Vf. ist das Mineral *Colerainit* (POITEVIN u. GRAHAM 1918) ebenso wie *Sheridanit* (J. E. WOLFF 1912) als ein farbloses „weißes“ Mineral der Chloritgruppe aufzufassen. Zwei weitere neuere Funde von *Colerainit* aus Pennsylvania werden ebenso wie ein solches von *Sheridanit* aus Wyoming analysiert und opt. untersucht und das Ergebnis mit den Daten von POITEVIN u. GRAHAM verglichen. Abgesehen von gewissen Unterschieden untereinander, können die im wesentlichen  $H_2O$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$  bei wenig  $Fe_2O_3$  enthaltenden Silicate mit geringer Lichtbrechung, schwacher Doppelbrechung, sehr kleinem scheinbaren opt. Achsenwinkel als weiße Chlorite bezeichnet werden. — Krystallograph. Messungen konnten an dem genannten Material nicht, wohl aber an einem offenbar ähnlichen, sogenannten „sekundären Albit“ von Sylmar, Pa., ausgeführt werden. Die Messungen bestätigten die Auffassung als Mineral der Chloritgruppe. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 239—41. 19/5. 1922. [31/12. 1921.]) SPANGENB.

**Hans Küstner**, *Strukturzerfall und Strukturwiederaufbau des Gadolinitis im Röntgenlicht*. Gadolinit [ $(SiO_2)_2 \cdot Y_2B_2Fe$ ] kann von Natur aus isotrop und anisotrop vorkommen. Werden solche isotope Stücke erwärmt, so werden sie unter Wärme-entw. (anscheinend Krystallisationswärme) anisotrop. DEBYE-SCHERRE-Aufnahmen an 1. anisotropen, 2. isotropen, 3. durch Erwärmen von 2. anisotrop gewordenen Gadoliniten zeigten Übereinstimmung in der Lage und Intensität der Interferenzlinien von 1. und 3. Bei dem 2. isotropen Präparat treten keine Interferenzen auf. Es kann sich hier also um keine Pseudoisotropie handeln, die durch eine regellose Lagerung sehr kleiner anisotoper Strukturelemente entstanden sein könnte. (Ztschr. f. Physik 10. 41—43. 2/6. [28/4.] 1922. \*Göttingen, Univ., Phys. Inst. und Chirurg. Klinik.)

BECKER.

**H. S. Washington**, *Ein bearbeitetes Jadegeröll von Copan*. Vf. beschreibt ein bei Ausgrabungen in der alten Mayastadt Copan, Honduras, gefundenes Jade-



Artefakt, D. 2,930, bei einem anderen größeren, weißlichen Stück D. 2,756. Mkr. im Dünnschliff Albit bei poikilit. Struktur in Augit eingewachsen. Brechungsindizes des Augites (H. E. Merwin)  $\alpha = 1,665$ ,  $\gamma = 1,693$ . Auf Grund chem. Analyse ergibt sich eine Zus. des Gesteins aus 61,31 Albit und 32,70 Augit, der zu 71,5% Diopsid- und zu 28,5% Jadeitmolekül berechnet wird. — Damit weicht die Zus. des Jadestückes deutlich von der anderer, gleichartiger Artefakte aus Mexiko und Zentralamerika ab. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 387—91. 19/10. [3/10.] 1922. Washington, CARNEGIE Inst.) SPANGENBERG.

Edgar T. Wherry und Earl V. Shannon, *Krokydolith von Ost-Pennsylvanien*. Die Vf. untersuchen eine früher verschiedentlich ungenügend opt. und chem. analysierte kryptokrystalline bis feinfaserige Hornblende aus präkambr. und triass. metamorphen Gesteinen. Die Analyse führt zur ungefähren Zus.  $H_2O \cdot Na_2O \cdot MgO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , d. h. einem krokydolithähnlichen Glaukophanamphibol. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 242—44. 19/5. 1922. [31/12. 1921.]) SPANGENB.

O. Mügge, *Quarz als geologisches Thermometer und die Bedeutung der Zusammensetzungsf lächen von Krystallzwillingen*. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 217—22. 10/6.\* 1921. Göttingen. — C. 1922. I. 252.) SPANGENBERG.

Keiichi Shikata, *Über eigentümliche Gase der heißen Quelle des Heilbades Nasu*. Das Heilbad (Provinz Shimotsuké) besitzt eine stark saure h. (76°) Quelle, die Luft darüber ist außerordentlich reich an  $CO_2$  (7,91—9,44 Vol.-%) und  $H_2S$  (10,87—12,33 Vol.-%), außerdem ist eine Spur As nachgewiesen. In der Nähe, an einem als Sesshoseki (tödlicher Stein) bezeichneten Orte, ausströmende giftige Gase enthielten bis zu 33,1%  $H_2S$  bei 6,5%  $CO_2$ ; da der As-Gehalt höchstens 0,5  $\mu$  in 1 Liter entspricht, so hält Vf. die durch sie herbeigeführten schädlichen Wrkgg. für  $H_2S$ - (und  $CO_2$ -) Vergiftung. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 490. 1. Dezember.) SPIEGEL.

George W. Morey, *Die Entwicklung von Druck in Magmen als Wirkung der Krystallisation*. Am neu untersuchten Beispiel des Systems  $H_2O$ - $KNO_3$  zeigt Vf. das Verh. von Schmelzen mit einer flüchtigen Komponente beim Abkühlen und bei der Krystallisation. Unter Hinweis auf später bekanntzugebende experimentelle Einzelheiten werden die p,t-, t,x- u. p,x-Diagramme des Systems  $H_2O$ - $KNO_3$  diskutiert. Es geht daraus hervor, daß entsprechend dem Gehalt an flüchtiger Komponente der E. der nichtflüchtigen Komponente herabgesetzt wird. Die Dampfdruckkurve im p,t-Diagramm für gesätt. Lsgg. hat ein Maximum in der Nähe der Temp. des F. der nichtflüchtigen Komponente. Daraus folgt, daß bei der Krystallisation derartiger Systeme mit geringem Gehalt an flüchtiger Komponente, wie sie in komplizierterer Form in den Silicatschmelzf lässen stets vorliegen, bei sinkender Temp. zunächst Anreicherung der flüchtigen Komponente in der Schmelze und damit wesentliches und schnelles Ansteigen des Dampfdruckes stattfindet. Erstarrt ein Magma unter einer Kruste, die nicht widerstandsfähig genug ist, so kann entweder einmalig mit großer Heftigkeit oder nacheinanderfolgend mehrmals in weniger heftiger Form eine Druckentlastung stattfinden. Wenn die Krustenbedeckung so widerstandsfähig war, daß eine relativ lange Zeit Krystallisation und damit Anreicherung flüchtiger Komponenten im Magma ungestört erfolgen konnte, dann wird infolge Ausscheidung wesentlich femischer Gemengteile das Restmagma immer salischer und zur Aufnahme flüchtiger Komponenten befähigter. Erfolgt plötzlich unter Überwindung des Krustenwiderstandes Explosion, so wird es nicht verwundern, wenn, wie bei den Katastrophen von Bandai San, Krakatoa und Martinique wesentlich salische, hochviscose und sehr glasreiche Laven zu Tage gefördert wurden. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 219—30. 4/5. [27/3.] 1922. Washington, Geophys. Labor.) SPANGENBERG.



## D. Organische Chemie.

Granville A. Perkins, *Der Ausdruck der Oktetttheorie der Valenz in Strukturformeln*. Vf. will auf Grund der Unterscheidung zweier Arten direkter Bindung für die von LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 274; C. 1920. III. 1) nach den LEWISSchen (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 762; C. 1916. II. 535) Vorstellungen über Atomstruktur ausgearbeitete *Oktetttheorie der Valenz* brauchbare Schreibweise der Strukturformeln geben. — Elektronegative Valenzen werden durch Striche ausgedrückt, von denen jeder einer „ungesätt. Bindung“ entspricht, welche ja physikal. als Fehlen eines Elektrons mehr in der Außenschale interpretiert wird z. B. H—, —O—. Da elektropositive Valenz niemals direkte Bindung zwischen Atomen verursacht, wird sie folgendermaßen gegeben: Na<sup>I</sup>, Ca<sup>II</sup>, Al<sup>III</sup>. Salzbildende Bindung, bei der ein Atom eine Lücke seiner Außenschale durch Aufnahme eines Elektrons ausfüllt, wodurch es ein negatives Ion wird, ist dargestellt durch eine gestrichelte Linie, z. B. Na<sup>+</sup>—Cl<sup>-</sup>. Die n. direkte Bindung, bei der 2 Atome dadurch zusammengehalten werden, daß die die Schale ausfüllenden Kräfte beider Atome auf ein Elektronenpaar wirken, das zwischen ihnen verteilt ist, wird bezeichnet durch einen Strich, z. B. H—O—H und die borgende (borrowing) direkte Bindung, bei der ein Atom beide Elektronen des verteilten Paares ergänzt u. das leihende Atom damit zwei Fehlstellen seiner Schale ausfüllt, durch das Zeichen ∞, z. B. H—Cl ∞ O. Die Enden des Zeichens geben die Stelle an, wo zwei Fehlstellen in der Schale ausgefüllt sind. Abstufungen in der elektropositiven bezw. elektro-negativen Tendenz können durch verschiedene Länge der gestrichelten bezw. un-gestrichelten Linie gegeben werden, wie auch weitere Unterscheidungen durch besondere Bezeichnung der polaren Bindung. Die borgende Bindung A ∞ B ist wesentlich eine polare in der Richtung A<sup>-</sup>—<sup>+</sup>B, obgleich das verteilte Elektronen-paar von B fester gehalten wird. — Vf. gibt eine Anwendung dieses Systems auf alle bekannten Elemente, wobei zu bemerken ist, daß dieses sich nur auf Primär-valenzbeziehungen der Atome erstreckt. (Philippine Journ. of Science 19. 1—22. Juli. [28/2.] 1921. Manila, Bureau of Science.)

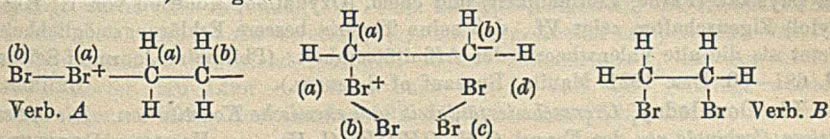
BEHRLE.

Granville A. Perkins, *Unsymmetrische Addition an die Doppelbindung*. I. *Eine Theorie des Reaktionsmechanismus der direkten Bindung*. (Vgl. Philippine Journ. of Science 18. 325. 19. 1; C. 1923. I. 713 u. vorst. Ref.) Vf. bringt in Hin-weis auf KEKULÉS (LIEBIGS Ann. 106. 147 [1858]) Feststellung, „daß seine Formeln lediglich rationale seien und konstitutionelle Formeln nur durch physikal. Unters. erhalten werden könnten“, Arbeitshypothesen über den Reaktionsmechanismus der direkten Bindung, über deren Dissoziation und die Rkk. der Doppelbindung an-schließend an die LANGMUIRSche Oktetttheorie der Valenz. Sind 2 Atome durch ein Elektronenpaar verknüpft, dessen Gleichgewichtslage sich in der Nähe der Grenze einer der Schalen befindet, so genügt eine geringe therm. Einw., um die Elektronen zum Verlassen der ursprünglichen Schale u. zur Einnahme einer neuen Stellung in der anderen Schale zu bewegen. Ebenso können auch Elektronen nahe genug an den Grenzen beider Schalen sein, so daß ein Elektron zu jeder Schale geht. In beinahe allen Fällen vollzieht sich dies infolge 1. der magnet. Stabilität von Elektronenpaaren u. 2. der Tatsache, daß zur Dissoziation neigende (schwache) Bindungen gewöhnlich ganz unsymmetr. sind, so daß die stärker an-ziehende Schale beide Elektronen an sich zieht und dadurch zwei freie Stellen in der schwächeren läßt. Die Dissoziation von A—B wird also nicht wie in der bisher üblichen Affinitätseinheitshypothese zu A— + —B, sondern zu A<sup>+</sup> < + B<sup>-</sup> angenommen. — Im Verlauf von Ausführungen über direkte Addition kommt Vf. zum Schluß, daß diese nur möglich ist, wenn die Elektronen so weit aus ihren



n. Stellungen gedrängt werden, daß große elektronenfreie Räume in der Schale vorhanden sind. Das entstehende Molekül ist aber instabil und lagert sich im allgemeinen sofort so um, daß die Elektronenzahl in der Außenschale auf den n. Wert zurückfällt.

Die direkten Bindungsrrk. zerfallen in zwei Typen: Direkte Additionsrrk. und Dissoziationsadditionsrrk. Zur Veranschaulichung nimmt Vf. gemäß BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1275), daß die Doppelbindung zweier Atome nicht ohne Verzerrung des Bindungsmechanismus (der Elektronenschale) jeden Atoms existieren kann, an, daß einige sogenannte „Doppelbindungen“ nur in halbdissoziierter Form vorliegen,  $\overset{\vee}{A} + -B^-$ . — Im Anschluß an die Nomenklatur von VORLÄNDER (LIEBIGS Ann. 341. 1; C. 1905. II. 819) erklärt z. B. Vf. die Addition von Br an Äthylen so, daß durch therm. Einflüsse ein Br-Molekül so stark an ein Äthylenmolekül herangebracht wird, daß momentan einige der Bromelektronen in die weiten freien Räume in der Schale des C-Atoms *a* eindringen. Es bildet sich die unbeständige Verb. A, in der jetzt dadurch, daß eine allgemeine Elektronenveränderung von Bromatom *b* weg nach C-Atom *b* geht, das Bromatom *b* die erzwungene Anordnung mit elektronenfreien Räumen annimmt, die erst dem C-Atom *a* eigen war. Daher addiert sich wahrscheinlich ein anderes Molekül Brom an Bromatom *b* an, in welcher neuen Verb. das positive Bromatom *d* vom negativen C-Atom *b* sofort zu einer Anordnung mit sechsgliedrigem Ring angezogen wird, welche letztere unter Br<sub>2</sub>-Abspaltung sich zum stabilen Äthylendibromid (Verb. B nach VORLÄNDER) umlagert.

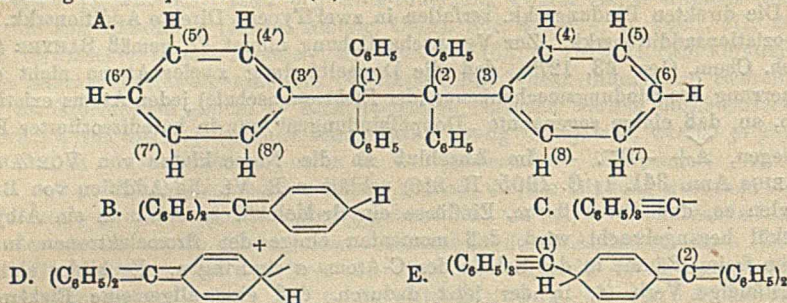


Als Beispiel für Dissoziationsadditionsrrk. wird ähnlich die durch H<sup>+</sup> katalysierte Veresterung von Essigsäure mit A. gegeben. (Philippine Journ. of Science 19. 645–61. Dez. [15/3.] 1921. Manila, Bureau of Science.) BEHRE.

Howard Irving Cole, *Die Dissoziation des Hexaphenyläthans unter dem Gesichtspunkt der Oktetttheorie der Valenz.* (Vgl. PERKINS; vorst. Reff.) Hexaphenyläthan hat normalerweise Struktur A, in der alle Phenylgruppen die im einzelnen angegebene Anordnung zeigen. Da die an den C-Atomen (1) und (2) sitzenden je 3 stark negativen Phenylgruppen je 6 der Außenschalenelektronen von (1) und (2) vom Kern weggezogen haben, werden die beiden (1) und (2) gemeinsamen Elektronen von beiden Atomkernen äußerst fest gehalten, so daß nach der LEWIS-LANGMUIR-Theorie Hexaphenyläthan nicht ohne Umlagerung einer oder mehrerer Phenylgruppen dissoziieren kann. Experimentell ist dies dadurch bestätigt, daß Dissoziation dieser und ähnlicher Verbb. immer mit Auftreten von Färbungen einhergeht. — In nichtionisierenden Lösungsm., wie Bzl., erfolgt Umlagerung und Dissoziation symmetrisch. Ein chinoider Ring bildet sich, indem ein Elektron zwischen den C-Atomen (3) und (4) zu einer Stellung zwischen (2) und (3) gezogen wird und (6) ein Elektron verliert. Da (2) zeitweise 9 Elektronen in seiner Schale hat, und entsprechende Einw. auch bei der anderen Molekülhälfte anzunehmen ist, sind die Elektronen zwischen (1) und (2) nicht mehr fest gebunden und (1) und (2) trennen sich s., indem jedes ein Elektron des Elektronenpaares mitnimmt (Formel B). — In Lösungsm. mit unverteiltern Elektronen (d. h. ionisierenden wie SO<sub>2</sub>) erfolgt die Dissoziation unsymmetrisch. Dies geschieht durch die unstarke Verb. mit einem Mol. des Lösungsm., das 2 Elektronen zur Schale von (6) zuaddiert, was eine chinoider Umlagerung hervorruft, wobei der Ring 2 Elektronen an die Bindung



zwischen (2) und (3) abgibt. C-Atom (2) hat nun momentan 10 Elektronen, so daß (1) sich abtrennt unter Mitnahme der beiden vorher gemeinsamen Elektronen. Die linke Seite von Molekül A bildet also ein farbloses negatives Ion (C) u. die rechte Seite ein gefärbtes positives Ion (D). Diese beiden Ionen — wie auch 2 neutrale



Moleküle von B — können nun zusammentreten zur Verb. E. — Diese 5 Modifikationen A—E entsprechen im wesentlichen den Schlüssen, zu denen auch GOMBERG gekommen ist, nur daß hier *Triphenylmethyl* nur als negatives, in gesätt. aber trikovalenter Verfassung (wie in vielen organometall. Verb.) befindliches Ion existiert, und das positive Ion an einem *p*-C-Atom 2 freie Affinitätseinheiten hat und nur in Verb. mit einem Mol. Lösungsm. vorkommt. — Bei der Besprechung der physikal. (Farbe, Leitfähigkeit) und chem. (Oxydation, Addition von H, Hlg u. Xylol) Eigenschaften zeigt Vf., daß seine Theorie bessere Erklärungsmöglichkeiten bietet als die alte Valenztheorie der Affinitätseinheit. (Philippine Journ. of Sciences 19. 681—90. Dez. 1921. Manila, Bureau of Sciences.) BEHRLE.

**Ida Doubleday, Grenzschmierfähigkeit und chemische Konstitution.** Die optisch-aktiven Carbinole von der Formel  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_nH_{2n+1}$ . HARDY u. DOUBLEDAY (Proc. Royal Soc. London, Serie A 100. 550; C. 1922. IV. 514) haben gezeigt, daß für die *n*. Paraffine u. die zugehörigen primären Alkohole u. Säuren der Koeffizient der stat. Reibung ( $\mu$ ) eine lineare Funktion des Mol.-Gew. ist. Da die Schmierfähigkeit möglicherweise eine in hohem Maße konstitutive Eigenschaft ist, hat Vf. von 14 homologen opt.-akt. *n*. sekundären Alkoholen von der Formel  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_nH_{2n+1}$  den Koeffizienten  $\mu$  für Glas und Stahl bestimmt in der Weise, wie HARDY in seinen verschiedenen Arbeiten angegeben hat, und die Werte gegen die Mol.-Gew. graphisch dargestellt. Abgesehen von den beiden ersten Gliedern, *Äthylmethylcarbinol* u. *Diäthylcarbinol*, sowie dem *Äthyl-n-dodecylcarbinol*, ergaben sich wieder gerade Linien, entsprechend der Gleichung  $\mu = b - a \cdot M$  (HARDY). Die Abweichung der beiden ersten Glieder kommt nicht so unerwartet, da die ersten Glieder homologer Reihen in physikal. Hinsicht meist ein anomales Verh. zeigen. Die Dodecylverb. war möglicherweise nicht absol. rein. Da von den untersuchten Alkoholen ein Teil rechts-, ein anderer linksdrehend war, ist die Schmierfähigkeit offenbar unabhängig von der Drehungsrichtung. Auffallend ist, daß das *dl*-*Äthylhexylcarbinol* einen beträchtlich niedrigeren Wert gab als das entsprechende *d*-Carbinol; allerdings sind andere *dl*-Verb. bisher nicht untersucht worden. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2875—79. Dez. [8/11.] 1922. Cambridge, Physiol. Lab.) LINDENBAUM.

**Robert Charles Menzies, Über die Reinigung von Methylalkohol mit Natriumhypochlorit.** Vf. hat mit Hilfe von NaOCl Aceton aus  $CH_3OH$  entfernt, gemäß der Rk.:  $CH_3COCH_3 + 3 NaOCl = CHCl_3 + CH_3CO_2Na + 2 NaOH$ . Er hat sich zunächst überzeugt und durch Kurvenbilder dargestellt, daß  $CH_3OH$  bei Zimmer-temp. so gut wie nicht von NaOCl angegriffen wird, die Temp. stieg in 3—4 Stdn.



nur um 6–7°, selbst bei 45° war die Einw. noch äußerst gering und wurde erst bei 60° heftig; daß es sich um Oxydation des  $\text{CH}_3\text{OH}$  und nicht um Selbstzers. des  $\text{NaOCl}$  handelt, hat Vf. besonders festgestellt. Dagegen zeigte die Mischung von  $\text{NaOCl}$  und einem  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Prod. mit 116 g Aceton im Liter in wenigen Minuten eine Erhöhung der Temp. von 17° auf 35°; als aber nun auf 60° erhitzt wurde, war die Wrkg. bedeutend schwächer als bei reinem  $\text{CH}_3\text{OH}$ , da das  $\text{NaOCl}$  vom Aceton zum großen Teil verbraucht war. — Zu einem ersten Reinigungsvers. wurde ein Prod. mit 600 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 120,8 g Aceton und eine  $\text{NaOCl}$ -Lsg. von 144,7 g wirksamem Cl im Liter benutzt. Zu 1 l des Alkohols + 2 l W. wurden 2800 ccm  $\text{NaOCl}$ -Lsg. (= 110,4 g Aceton) gesetzt, d. h. absichtlich zu wenig  $\text{NaOCl}$ , worauf sowohl in der wss. Lsg. wie in der Chlf.-Schicht das nicht zersetzte Aceton bestimmt wurde, und zwar zusammen zu 9,37 g. Man hat also die Summe  $110,4 + 9,37 = 119,77$ , d. h. mit dem vorhandenen Aceton fast übereinstimmend. Nach Zugabe weiterer 225 ccm  $\text{NaOCl}$ -Lsg. wurde die wss. Lsg. mit einer Raschigkolonne dest. und von jeder der 6–7 zwischen 64° u. 98° erhaltenen Fraktionen Gewicht, D., Aceton- u. Cl-Gehalt bestimmt. Das Gemisch sämtlicher Fraktionen wurde nochmals mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schließlich mit  $\text{Na}$  dest., mit den Fraktionen wurde wie oben verfahren. Gesamtausbeute 448,1 g reiner  $\text{CH}_3\text{OH} = 74,7\%$ . — Zu einem zweiten Vers. wurde ein Handelsprod. mit 790 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 79 g Aceton pro Liter benutzt, das Destillat mit  $\text{CaO}$  getrocknet. Ausbeute 74,9%. — Das Aceton wurde nach MESSINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3368), das Cl durch sd.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  und Titrieren bestimmt. — Beim ersten Vers., also mit 40,3 g Aceton pro Liter A.-W.-Mischung, wurde eine Erhöhung der Temp. um 52,5° festgestellt, die für ein techn. Verf. zu hoch wäre; beim zweiten Vers. mit 20 g Aceton entsprechend war die Temperaturzunahme bedeutend geringer, so daß Handelsprodd., die gewöhnlich 25–30 g Aceton pro Liter enthalten, nach diesem Verf. gut gereinigt werden könnten. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2787–93. Dez. [7/9.] 1922. St. Andrews, Chem. Lab. der Univ.)

LINDENBAUM.

Dalziel Llewellyn Hammick und Alford Reginald Boeree, *Über die Darstellung von  $\alpha$ -Trioxymethylen und einen neuen polymeren Formaldehyd*. Vf. haben die Verf. von PRATESI (Gazz. chim. ital. 14. 139) und AUERBACH u. BARSCHALL (Arbb. a. d. Reichsgesundheitsamt 27. 220; C. 1907. II. 734) zur Darst. von  $\alpha$ -Trioxymethylen verbessert und bei der Sublimation desselben in absol. trockenem Zustand einen neuen polymeren Formaldehyd aufgefunden, das  $\varepsilon$ -Polyoxymethylen. —  $\alpha$ -Trioxymethylen. 1. (PRATESI) 10 Teile Paraformaldehyd werden mit 1 Teil verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aus gleichen Voll. Säure und W.) in evakuierten Röhren auf 115° erhitzt, bis nach den zuerst sublimierenden Nadeln sich Fl. zu kondensieren beginnt (ca. 15 Min.). Reinigung durch Resublimieren in gebogenen evakuierten Röhren bei 46°. F. 64°. Ausbeute 10%. — 2. (AUERBACH und BARSCHALL.) Die aus 10 Vol. 40%ig. Formalin und 4 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene Mischung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Polyoxymethylen (100 Teile) wird in einem Ölbad im  $\text{CO}_2$ -Strom schnell auf 200° erhitzt und das Destillat in Eisw. (40 Teile) eingeleitet, die erhaltene Lsg. mit kurzer Fraktionierkolonne dest., das Destillat nach Zusatz von  $\text{NaCl}$  ausgeäthert. Ausbeute ca. 20%. —  $\varepsilon$ -Polyoxymethylen,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Aus absol. Ä. umkrystallisiertes, sorgfältig getrocknetes  $\alpha$ -Trioxymethylen wird in einem evakuierten Rohr wiederholt sublimiert und geht in eine seidige, papierähnliche Substanz über. F. 195–200° (Zers.), unl. in W.,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg., sowie den organ. Lösungsm., l. in sd. Nitrobenzol, scheidet sich als amorphes Pulver aus. Gibt keinen Ag-Spiegel. Beim Erhitzen im offenen Rohr bildet sich  $\text{CH}_2\text{O}$  und ein weißes Sublimat, F. 163°, wahrscheinlich eines der Polyoxymethylene von AUERBACH u. BARSCHALL (l. c.)  $\varepsilon$ -Polyoxymethylen ist nicht acetylierbar nach BARNETT (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. 8 T;



C. 1921. IV. 146). (Journ. Chem. Soc. London 121. 2738—40. Dez. [4/11.] 1922. Oxford, Dyson PERRINS Lab.) LINDENBAUM.

C. Gastaldi und G. Braunizer, *Untersuchungen über die Disulfitverbindungen der Isonitrosoketone und Glyoxime*. Bei der Einw. von Natriumdisulfit auf Chlorisonitrosoaceton entstehen je nach den Bedingungen zwei Verbb. Primär entsteht die Disulfitverb. des Chlorisonitrosoacetons,  $C_6H_5O_6NCISNa = CH_2 \cdot C(OH)(OSO_2Na) \cdot CCl : NOH$ . Unbeständige Rhomboeder, zers. sich beim Stehen an der Luft und beim Lösen in W. Die daraus bei längerem Stehen mit der Disulfitlsg. entstehende 2. Verb. konnte nicht isoliert werden; sie liefert mit Phenylhydrazin anscheinend

$HOOC \cdot C \begin{array}{l} \text{---NH} \\ \text{---NH} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} NC_6H_5$   
I. 2-Phenyl-1,3-dihydro-4-oxotriazolcarbonsäure,  $C_8H_9O_2N_3$   
(I.?). Benzolhaltige Nadeln aus Bzl. Verliert das Bzl. bei 100°, F. 178—179° (CO<sub>2</sub>-Entw.), ll. in A., wl.

in k. W. Analog entsteht mit p-Bromphenylhydrazin eine Verb.  $C_9H_8O_2N_3Br$ , hellgelbe Blättchen aus verd. A., F. 185° (CO<sub>2</sub>-Entw.), ll. in A., wl. in Bzl. Die Säure  $C_9H_8O_2N_3$  liefert bei der Red. mit Na-Amalgam NH<sub>2</sub>, Anilin und Phenylhydrazin-essigsäure  $C_8H_7 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot COOH$ .

Bei der Einw. von Na- oder K-Disulfit auf Methylglyoxim,  $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CH(:NOH)$ , entstehen folgende beiden Additionsprodd.: Verb.  $C_8H_6O_7N_2S_2Na_2 = CH_3 \cdot C(OSO_2Na)(NHSO_2Na) \cdot CH : NOH$ . Krystallwasserhaltige Nadeln aus W. + A., sl. in W. (farblos) und Alkalien (gelblich). Die wss. Lsg. gibt mit Ni-Salzen keine Fällung. — Verb.  $C_8H_6O_7N_2S_2K_2$ . Analog. Beide Verbb. liefern mit Phenylhydrazin Methylglyoxalosazon,  $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH : N \cdot NHC_6H_5$ . Gelbliche Nadeln aus A., F. 153—154°. Beim Erwärmen mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (40°) geben die Bisulfitverbb. Isonitrosoaceton. Bei allen vorstehend beschriebenen Disulfitverbb. werden mit 10%ig. HCl die am C stehenden SO<sub>2</sub>Na-Gruppen als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die am N stehenden SO<sub>2</sub>Na-Gruppen als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgespalten und lassen sich so quantitativ bestimmen. (Gazz. chim. ital. 52. I. 307—16. Mai. [Febr.] 1922. Turin, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Edgar T. Wherry und Raymond M. Hann, *Krystallographisch-optische Eigenschaften von Calciumfumarat und-maleat*. Calciumfumarat,  $Ca(C_4H_2O_4) \cdot 2H_2O$ . Darst. der Krystalle aus mit KOH neutralisierter Fumarsäure u. 5%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. — Rhomb. Täfelchen von 2 mm Größe, mit a : b : c = 0,3970 : 1 : 0,3772 oder unter Berücksichtigung des pseudotetragonalen Charakters a : b : c = 1,0523 : 1 : 2,6510. — D. 1,71 ± 0,01 (Schwebemethode). Top. Parameter  $\chi : \psi : \omega = 3,60 : 3,42 : 9,06$ . Opt. zweiachsig negativ mit kleinem Achsenwinkel u. sehr starker Doppelbrechung:  $\alpha = 1,413$ ,  $\beta = 1,602$ ,  $\gamma = 1,611$ , sämtlich ± 0,003. Senkrecht zu {001} bei pseudotetragonaler Aufstellung liegt aber nicht  $\alpha$ , sondern  $\gamma$ . Bei einem Mittelwert der Brechungsindizes von 1,539 ergibt sich als Mol.-Refr.  $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 34,8$ .

Calciummaleat,  $Ca(C_4H_2O_4) \cdot H_2O$ . Darst. aus mit KOH neutralisierter Maleinsäure und 10% CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Brauchbare Krystalle nur beim langsamen Abkühlen heiß-gesätt. Lsgg. Spitznadelige rhomb. Krystalle mit a : b : c = 0,779 : 1 : 0,643 oder bei pseudohexagonaler Aufstellung a : b : c = 1,555 : 1 : 1,211. D. 1,84 ± 0,01 (Schwebemethode). Top. Parameter  $\chi : \psi : \omega = 5,72 : 3,68 : 4,45$ , d. h. es zeigt sich keine Beziehung zum Fumarat. — Opt. zweiachsig negativ mit höherer Lichtbrechung u. geringerer Doppelbrechung als beim Fumarat,  $\alpha = 1,495$ ,  $\beta = 1,580$ ,  $\gamma = 1,640$ , sämtlich ± 0,003. Mit dem Mittelwert  $n = 1,571$  ergibt sich als Mol.-Refr. 30,8. — Die Mol.-Refr. werden auf Grund der EISENLOHRschen Werte für C, O=, O— u. H unter Annahme des Wertes Ca = 4,9, der sich aus Calciumformiat (Mol.-Refr. = 19,3) ergibt, verglichen. Es ergibt sich ein erheblicher Zusatzwert als Einfluß der Struktur, beim Maleat 2,0, beim Fumarat 2,3. (Journ. Washington Acad. of Sciences 12. 288—96. 19/6. [20/5.] 1922.) SPANGENB.



**Erich Benary** und **Rudolf Schinkopf**, *Über eine Synthese von Muconsäure-derivaten*. Einw. von  $\alpha, \beta$ -Dichloräthyläther auf Na-Malonester liefert in A. nur Chloracetal, dagegen in Ä. je nach Mengenverhältnis u. Temp. den  $\alpha$ -Carboxäthyl- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -chlor-*n*-buttersäureester,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , und den  $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Dihydromuconsäuretetraäthylester,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , letzteren aus 2 Mol. Malonester unter Abspaltung von A. Der Tetraester gibt mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  eine blutrote Färbung, was auf B. eines Enolestersalzes zurückgeführt wird, zeigt also ähnliches Verh., wie der Dicarboxyglutaconsäureester (GUTZEIT u. DRESSEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1415; K. H. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2864; C. 1912. II. 1869). Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  gibt er ein Tri-, mit wss. ein Tetraamid. Red. mit Zinkstaub u. Eg. liefert *n*-Butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäureester (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 51. 19). Mit Br in Chlf. entsteht der  $\alpha, \beta, \delta$ -Tribrom-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäureester,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{Br}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , der beim Erwärmen mit Pyridin oder bei der Dest. im Vakuum Mucontetracarbonsäureester,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , liefert, dessen Konst. aus der Red. mit  $\text{Zn} + \text{Eg.}$  zum *n*-Butantetracarbonsäureester hervorgeht. Muconsäure war bei der Esterverseifung bisher nicht nachweisbar. Einw. von rauchender HCl ergab unter Verseifung u. gleichzeitiger Alkohol-anlagerung  $\beta, \gamma$ -Diäthoxy-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure,  $(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , und  $\beta, \gamma$ -Diäthoxyadipinsäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ . Letztere Säure nahm 6 Atome Br unter B. einer Säure, vermutlich von nebenstehender Konst. auf. — *1,2-Buten-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetraäthylester*, ( $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Dihydromucon- $\alpha, \delta$ -dicarbonsäuretetraäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ , beim Zutropfen von 50 g  $\alpha, \beta$ -Dichloräthyläther zu Na-Malonester (aus 107 g Ester) in sd. Ä. Nach Zugabe von W. Rückstand der äth. Lsg. im Vakuum dest. Dickes Öl,  $\text{Kp}_{13}$  223–225°, in dicker Schicht schwach gelblich. Vorlauf  $\text{Kp}_{13}$  bis 130° besteht aus Chloracetaldehyd, Chloracetal, Dichloräther u. Malonester. Entfärbt Br sofort, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. stark. Gegen sd. wss. Alkali beständig, nicht gegen konz. h. HCl. Bei Red. zum gesätt. Ester Identifizierung durch das Dibromid (WILLSTÄTER, LESSING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2071; C. 1902. II. 216). — *1,2-Butan-1,1,4,4-tetracarbonsäuremonoäthylestertriamid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_3$ , mit k. gesätt. alkoh.  $\text{NH}_3$ . Aus h. W. Nadelchen, F. 230° unter Zers. Mit verd. wss. Alkali allmählich Verseifung u.  $\text{NH}_3$ -Entw. Unl. in den üblichen organ. Mitteln, wl. in W. Starke Red. ammoniakal. Ag-Lsg. — *Tetramid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ , beim Stehen mit konz. wss.  $\text{NH}_3$ . Nadelchen, aus h. W. Bei 238° beginnende Veränderung, bei 257° Zers. Unl. in den geruchlichen organ. Mitteln, in W. etwas leichter l. als das Triamid. — *1,2-Buten-1,1,4,4-tetracarbonsäure*, aus dem Ester mit sd. alkoh. KOH über das *Pb-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{Pb}_5$ . Amorphe, spröde M., an der Luft zerfließlich. —  *$\alpha$ -Carboxäthyl- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -chlor-*n*-buttersäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$ , aus Na-Malonester (aus 107 g Ester) in absol. Ä. unter Eiskochsalzkühlung mit 100 g  $\alpha, \beta$ -Dichloräther. Bei der Dest. im Vakuum 3 Fraktionen. 1. Vorlauf bis  $\text{Kp. ca. 110}^\circ$ , 2.  $\text{Kp. 110}^\circ\text{--}180^\circ$ , Nachlauf halogenfreier Ester. Leichtfl. Öl,  $\text{Kp}_{13}$  149–152°, mit den üblichen organ. Solventien mischbar, unl. in W. —  $\alpha, \beta, \delta$ -Tribrom-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäureäthylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Br}_3$ , aus Dihydromucontetracarbonsäureester mit Br-Chlf. Sechsseitige Pyramiden, aus A. F. 61–63°, unl. in W., wl. in PÄe., mäßig in A. u. Ä. Gegen k. wss. Alkali beständig. Mit alkoh. KOH Abspaltung von KBr. Mit alkoh.  $\text{NH}_3$  tintenblaue Färbung. —  $\alpha, \gamma$ -Butadien- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäuretetraäthylester, ( $\alpha, \delta$ -Mucondicarbonsäuretetraäthylester),  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , aus dem Bromid mit Pyridin auf dem Wasserbade. Mit W. gefällt. Aus wenig A. weiche verfilzte Nadeln, F. 56–57°, unl. in W., zll. in A., sll. in Chlf. u. Ä. Reduziert leicht ammoniakal. Ag-Lsg., entfärbt Permanganat u. Br-Wasser. Sd. Alkalien



u. sd. konz. HCl verseifen. Mit letzterer allmählich Lsg. Nach 3 Stdn. im Vakuum eingedampft. Rückstand dickes Öl, krystallisiert zum Teil auf Zusatz von Chlf. Festes ist  $\beta, \gamma$ -Diäthoxy-n-butan- $\alpha, \alpha, \delta$ -tetracarbonsäure,  $C_{12}H_{18}O_{10}$ , aus Essigester Nadeln, F. 132°, gegen 140° CO<sub>2</sub>-Entw. unter B. der Dicarbonsäure, all. in W., ll. in A., Aceton u. Eg., unl. in Bzl., Chlf., Ä. u. PAe. —  $\beta, \gamma$ -Diäthoxy-n-butan- $\alpha, \delta$ -dicarbonsäure, ( $\beta, \beta$ -Diäthoxyadipinsäure),  $C_{10}H_{18}O_6$ , in der Chlf.-Mutterlauge. Kp.<sub>13</sub> 149°, F. 19,5° (Thermometer in der Schm.), spießförmige Krystalle, ll. in W., A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. Enthielt Spuren Halogen. —  $\alpha, \delta$ -Dibrom- $\beta, \gamma$ -bis-( $\alpha' \beta'$ -dibromäthoxy)-n-butan- $\alpha, \delta$ -dicarbonsäure,  $C_{10}H_{12}O_8Br_8$ , aus der Dicarbonsäure mit Br-Chlf. unter HBr-Entw. Aus CCl<sub>4</sub> Nadelchen, F. 77–78°, unl. in W., ll. in Aceton, Eg., Ä., Essigester, A., Bzl., weniger in Chlf. u. CCl<sub>4</sub>. Aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nicht wieder fällbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 354–62. 10/1. 1923. [9/12. 1922.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

**H. Scheibler**, *Über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters*. Der auf der Hamburger Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker gehaltene Vortrag deckt sich mit früheren Ausführungen des Vf. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 789; C. 1922. I. 956). (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 6–8. 3/1. 1923. [9/6.\* 1922.] Charlottenburg.)

HABERLAND.

**Paul Hirsch**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an biologischen Reaktionen*. III. Mitteilung. **Anna Elisabeth Kossuth**, *Zur Kenntnis der Mutarotation der Zucker*. (II. vgl. HIRSCH und KUNZE, Fermentforschung 6. 30; C. 1922. III. 557.) Mittels des LÖWESchen Interferometers wurde während des Verlaufes der Mutarotation von *Glucose*- und *Lactoselsgg.* eine geringe Zunahme des Brechungsindex bei aus der  $\alpha$ -Modifikation hergestellten Lsgg. und eine noch geringere Abnahme bei aus der  $\beta$ -Modifikation hergestellten ermittelt. Diese Ergebnisse sprechen gegen die HUDSONSche Theorie, nach der bei der Mutarotation Hydratation bzw. Deshydratation im Spiele sei, da hiernach die Änderungen des Drehungsindex im entgegengesetzten Sinne verlaufen müßten. Dagegen wird die AUERBACHSche Annahme, daß beim Zerfall des trimeren *Formaldehyds* in einfache Moleküle Hydratation stattfinde, durch die interferometr. Beobachtungen gestützt. — Ferner wurde noch die Umwandlung von *Bernsteinsäureanhydrid* in *Bernsteinsäure* mit dem App. verfolgt. (Fermentforschung 6. 302–39. 16/1. 1923. [14/8. 1922.] Jena, Pharmakol. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

**Wilhelm Traube**, *Bemerkungen zu der Arbeit „Zur Kenntnis der Cellulose-Kupferverbindungen“ von Kurt Heß und Ernst Meßner*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2432; C. 1922. III. 1253.) Vf. weist auf die irreführende Darst. der Autoren unter Bezug auf seine Mitteilungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3220; C. 1922. I. 540) hin. Die von ihnen angewandte polarimetr. Methode sagt über die Art der Rk. nichts aus. Das Verh. der Bioseanhydridverb. im elektr. Strom bringt, wie gezeigt wird, nicht den Nachweis von anionisch gebundenem Cu in der ursprünglichen natronfreien Lsg. Auch wird die Frage nicht entschieden, ob sich aus Polyhydroxylverb. und der Cu-Base Alkoholate mit einem Cu-Ammonkation bilden. — Cu-Alkalicellulosen sind schon von NORMANN beschrieben worden. — Bei Einw. von Cu(OH)<sub>2</sub> auf Cellulose in Ggw. von Tetraäthylammoniumhydroxyd und Guanidoniumhydroxyd (MARCKWALD u. STRUWE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 457; C. 1922. I. 806) entstehen N- und Cu-haltige Cellulosederivv. Das Verhältnis Cu : N : C in der Guanidinverb. war sehr angenähert, wie 1 : 6 : 14. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 268–74. 10/1. 1923. [13/11. 1922.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

**Wilhelm Traube** und **Heinrich Gockel**, *Über die Chlorierung von Aminosäureestern*. Sie führt mit unterchloriger Säure oder Cl in W. zu N-chlorierten Aminosäureesterderivv., beim Urethan zum N-Monochlorurethan, beim Glykokoll u. Alaninester zum N-Dichlorderiv.



*N*-Monochlorurethan,  $\text{Cl}\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Urethan in W. mit  $\text{Cl}_2$ -Gas (Überschuß ist zu vermeiden), bei Zimmertemp. Öl direkt von der Mutterlauge abgetrennt. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit W. gewaschen.  $\text{Kp}_{30}$  101–102°, erstarrt beim Abkühlen. In W. wl., mischbar mit A., Ä., Chlf. Riecht äußerst stechend, starke Ätzwirkg. auf der Haut. Kaum explosiv. Rein, ziemlich lange beständig. In Ä. gel. bald Zers. unter B. von  $\text{HCl}$  u. Monochloräthylidenurethan. Bleicht stark Pflanzenfarben, fällt J aus angesäuertem  $\text{KJ}$ -Lsg., verwandelt  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zeigt Säurecharakter. Zers. zwar nicht Carbonate, ist dagegen sl. in Alkalilauge u. verd.  $\text{NH}_3$ , daraus mit Säuren unzers. fällbar. Konz.  $\text{NH}_3$  zers. es unter lebhafter  $\text{N}_2$ -Entw. Aus den Lsgg. in Alkalien gut krystallisierte Alkalisalze. — *K-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{ClK} + 2\text{H}_2\text{O}$ , mit konz.  $\text{KOH}$  unter Kühlung. Ll. in A., daraus mit Ä. glänzende Prismen. Verpufft erst über 300° ohne F. — *Na-Salz*, hygroskop. — *Ag Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{ClAg}$ , farbloser, pulveriger Nd. — *N-Chlor-N-methylurethan*,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}$ , aus *N*-Methylurethan analog, wie die Monochlorverb. aus Urethan oder aus *N*-Chlorurethan bezw. Lsgg. davon in verd.  $\text{KOH}$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Läßt sich ausäthern, Öl,  $\text{Kp}_{30}$  57°. Gleich sehr dem Chlorurethan, kaum l. in W., mischbar mit A., Ä., Chlf., erstarrt im Kältegemisch nicht. Zeigt keine sauren Eigenschaften mehr. Mit konz. Alkalien u.  $\text{NH}_3$  Zers. Mit  $\text{SO}_2$  in W. Red. zu *N*-Methylurethan. — Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  aus Chlorurethan-K B. von *N* Chlor-*N*-äthylurethan, mit  $\text{SO}_2$  Red. zu *N*-Äthylurethan. — *N-Benzoyl-N-chlorurethan*, aus Chlorurethan in n.  $\text{KOH}$  mit Benzoylchlorid. Gelbliches Öl vom Verb. eines Chlorstickstoffderiv. Red. in Ä. mit wss.  $\text{SO}_2$  ergab *N*-Benzoylurethan. — Einw. von  $\text{Cl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  auf Chlorurethan in wss. alkal. Lsg. liefert *Imidodicarbonsäureester* u. *N-Dichlorurethan*,  $\text{Kp}_{30}$  73°, wl. in W., ll. in den üblichen organ. Mitteln (HOUBEN, Journ. f. prakt. Ch. 105. 7; C. 1923. I. 506). Die Rk. wird durch Zers. von gebildetem Chlorimidodicarbonsäureester gemäß der Gleichung erklärt:



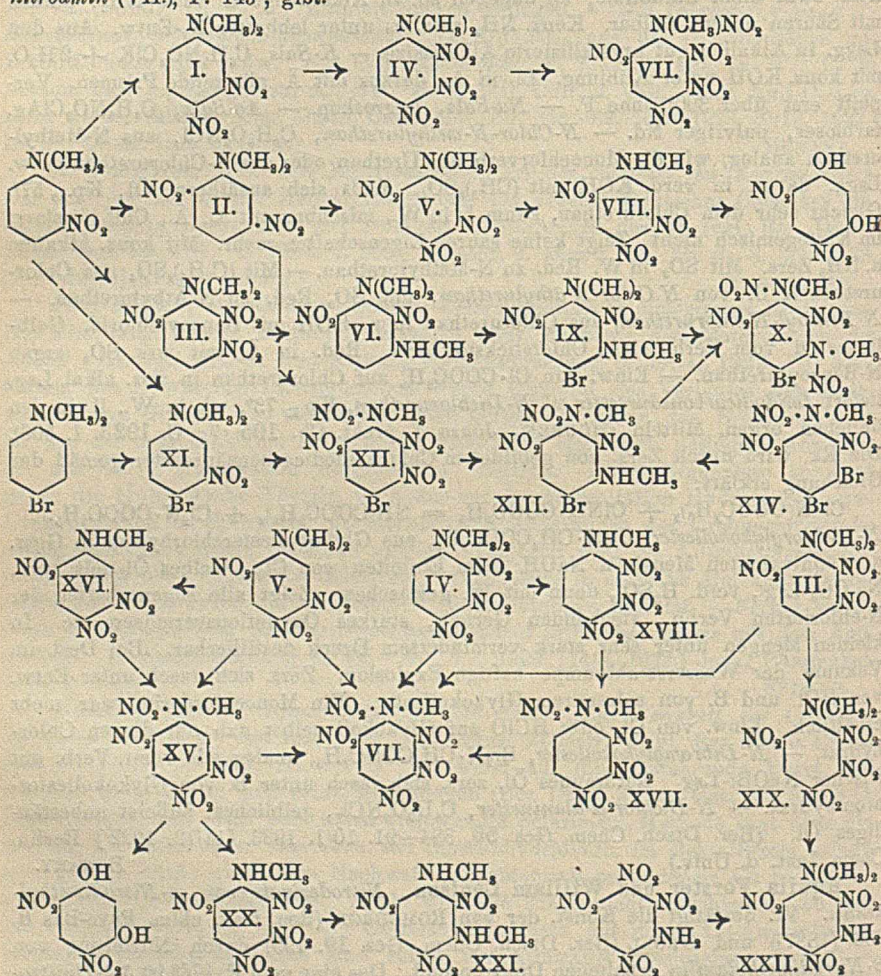
*N-Dichlorglykokollester*,  $\text{Cl}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Glykokollesterchlorhydrat in Ggw. der äquivalenten Menge n.  $\text{NaOH}$  beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$ . Gelbes Öl mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit W. gewaschen. Zeigt alle Eigenschaften der *N*-chlorierten Verb., stechenden Geruch, starkes Oxydationsvermögen etc. In kleinen Mengen unter sehr stark vermindertem Druck destillierbar. Bei Dest. im Vakuum der Wasserstrahlpumpe heftige Explosion. Zers. sich rasch unter Entw. von  $\text{HCl}$  und B. von salzsauerm Glykokollester. Ein Monochlorderiv. war nicht erhältlich. Einw. von  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{HClO}$  auf Glykokoll selbst gab nur dessen Chlorhydrat. — *N-Dibromglykokollester*,  $\text{Br}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , analog wie vorst. Verb. mit frischer  $\text{NaOBr}$ -Lsg. Rotbraunes Öl, zers. sich rasch unter B. von Glykokollesterbromhydrat. — *N-Dichlor- $\alpha$ -alaninester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ , gelbliches, äußerst unbeständiges Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 384–91. 10/1. 1923. [14/12. 1922] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Aquila Forster und William Coulson, *Nitroderivate von m-Nitrodimethylanilin*. Vf. bestätigt die Konst. der von ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas 6. 253. [1897]) und GROLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 199) durch Nitrierung von *3-Nitrodimethylanilin* erhaltenen Dinitroprodd. Das eine vom F. 176° ist *3,4-Dinitrodimethylanilin* (I), da es beim Nitrieren ein Gemisch von *2,3,4* (IV.) und *3,4,6-Trinitrodimethylanilin* (V.) gibt; das andere vom F. 112° ist *3,6-Dinitrodimethylanilin* (II), da es beim Nitrieren nur (V.) liefert und durch Bromieren und Nitrieren in *4-Brom-2,3,6-trinitrophenylnitroamin* (XII), F. 165°, übergeht. — *3-Nitrodimethylanilin* gibt mit 70%ig.  $\text{HNO}_3$  leicht ein Gemisch von *3,4,6-Trinitrodimethylanilin* (V.), F. 196° (vgl. ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays-Bas 8. 273 [1889]) und *2,3,6-Trinitrodimethylanilin* (III), F. 138° (die von BLANKSMA [Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 266; C. 1902. II. 518] als III. aufgeführte Substanz ist *2,3,4-Trinitro-*



dimethylanilin), dessen Konst. erhellt aus der Überführung in *4-Brom-2,6-dinitro-1,3-bismethylnitroaminobenzol* (X.) und aus seiner Zers. mit wss. NaOH in Dimethylamin und *2,6-Dinitro-1,3-dioxybenzol*. Aus dem aus (V.) durch Oxydation erhaltenen Prod. (SWANN, Journ. Chem. Soc. London 117. 3; C. 1920. I. 824) entsteht mit wss. NaOH Methylamin und *4,6-Dinitro-1,3-dioxybenzol*, F. 235°. — Die Konst. von *2,3,4-Trinitrodimehtylanilin* (IV.), F. 154°, wird weiterhin dadurch festgelegt, daß es wie die *2,3,6-* und *3,4,6-*Isomeren mit sd. HNO<sub>3</sub> *2,3,4,6-Tetranitrophenylmethyl-nitroamin* (VII.), F. 145°, gibt.



(V.) gibt mit 1 Mol. HNO<sub>3</sub> *2,3,4,6-Tetranitrodimehtylanilin* (XIX.), F. 153°, das mit sd. HNO<sub>3</sub> in VII. übergeht und mit k. wss. NH<sub>3</sub> in *3-Aminodimehtylpikramid* (XXII.), F. 187°, welch letzteres auch aus k. wss. Dimethylamin und *2,3,4,6-Tetranitranilin* entsteht und zu *2,4,6-Trinitro-3-oxyphehylmethyl-nitroamin* nitrirt werden kann (*2,3,4,6-Tetranitroanilin* und CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> gaben *2,4,6-Trinitro-3-aminomethylanilin*, F. 190°). — *3,4,6-Trinitromethylanilin* (XVI) gibt mit HNO<sub>3</sub> *3,4,6-Trinitrophenylmethyl-nitroamin* (XV.), F. 143,5°, das mit wss. NaOH in *4,6-Dinitroresorcin* und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *2,3,4,6-Tetranitromethylanilin* (XX), F. 127°, übergeführt wird. XX. liefert



mit k. wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  *2,4,6-Trinitro-1,3-bismethylaminobenzol* (XXI.), F. 235°. — *3,4,6-Trinitrophenylmethylnitroamin* (XV.), weiße Nadeln aus  $\text{HNO}_3$ , wird mit 90%ig. sd.  $\text{HNO}_3$  langsam nitriert zu VII., F. 147° aus  $\text{HNO}_3$ . Wss.  $\text{NH}_3$  gab *4,6-Dinitro-3-aminophenylmethylnitroamin*, F. 169°. Ein Mol. KOH in sd. A. verwandelte es in *4,6-Dinitro-3-äthoxyphenylmethylnitroamin*, F. 135,5°, das mit alkoh.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  in *4,6-Dinitro-3-methylaminophenylmethylnitroamin*, F. 181,5°, übergeführt wurde, welches mit 90%ig. sd.  $\text{HNO}_3$  *2,4,6-Trinitro-1,3-bismethylnitroaminobenzol*, F. 206°, gab. K. Aceton zersetzte es rasch. — *2,3,4-Trinitromethylanilin* (XVIII.) wird nitriert zu *2,3,4-Trinitrophenylmethylnitroamin* (XVII.), F. 122,5°, das mit 90%ig. sd.  $\text{HNO}_3$  langsam in VII. und mit wss. NaOH in *2,4-Dinitro-1,3-dioxybenzol*, F. 167°, übergeht.

Sterische Hinderung scheint bei der Nitrierung von 3-Nitrodimethylanilin und dessen Deriv. eine große Rolle zu spielen. Obgleich Vers., aus ersterem neben I. u. II. durch Nitrierung *2,3-Dinitrodimethylanilin* zu erhalten, fehlschlugen, muß dieses doch intermediär entstehen bei Nitrierung mit stärkerer  $\text{HNO}_3$ , da diese III. und V. bildet. — Bei den Trinitrodimethylanilinen scheint eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe nur sehr schwer neben einer Methylnitroaminogruppe einzuführen zu sein. — (V.) gibt mit 90%ig.  $\text{HNO}_3$  bei 0° quantitativ VII., bei 20° aber ein Gemisch von XV. und VII., welche Mischung bei 60° in 90%ig.  $\text{HNO}_3$  unverändert blieb, in sd. 90%  $\text{HNO}_3$  + etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam ganz in VII. übergang. — XV. und XVII. werden von h. 70%ig.  $\text{HNO}_3$  nicht angegriffen. — Als weitere Beispiele führt Vf den Übergang von V. in XVI., von XVI. in XV. u. IV. in VII. an. — Oxydation von *2,3,4-Trinitrodimethylanilin* (IV.) mit verd. h.  $\text{HNO}_3$  ergab in guter Ausbeute *2,3,4-Trinitromethylanilin*, während Oxydation des *2,3,6-Isomeren* nur Phenolkörper lieferte. Aus (I.) entsteht mit Chromsäure *3,4-Dinitromethylanilin*, F. 156°, mit 20%ig.  $\text{HNO}_3$  eine orangefarbene Verb., F. 166°.

Bromierung von 3-Nitrodimethylanilin in verd. HCl mit Bromwasser führt zu *4-Brom-3-nitrodimethylanilin* (XI.), F. 95°, ident. mit Verb. F. 94° von EPHRAIM und HOCHULI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 360; C. 1915. I. 1302). (Das von KOCH [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2961] als diese Verb. beschriebene Prod., F. 72°, ist *4-Brom-2-nitrodimethylanilin* [vgl. PINNOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2984]). XI. entsteht auch durch k. Nitrierung von *4-Bromdimethylanilin* (F. 55°) und gibt bei Nitrierung das scharlachrote *4-Brom-2,3,6-trinitrodimethylanilin*, F. 167°, das weiter nitriert *4-Brom-2,3,6-trinitrophenylmethylnitroamin* (XII.), F. 165°, liefert. XII. gibt mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  *4-Brom-2,6-dinitro-3-methylaminophenylmethylnitroamin* (XIII.), F. 176°. — II. wird bromiert zu *4-Brom-3,6-dinitrodimethylanilin*, scharlachrote Form, F. 108°, orangefarbene Form, F. 174°; I. zu *6-Brom-3,4-dinitrodimethylanilin*, scharlachrot F. 119°, orangefarben F. 131°. Diese Verbb. scheinen in einer Reihe chromoisomerer Formen zu existieren, von denen nur 2 untersucht wurden. Nitrierung ergab die entsprechenden Nitroamine: XII, F. 165° und *6-Brom-2,3,4-trinitrophenylmethylnitroamin*, F. 116°. (III.) ließ sich nicht bromieren; (VI.), F. 119°, lieferte leicht *4-Brom-2,6-dinitro-3-methylaminodimethylanilin* (IX.), F. 114°, das durch Nitrierung in X, F. 174°, übergang.

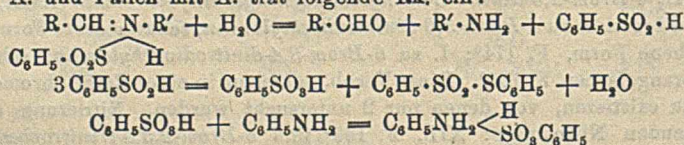
Substitution der m-Nitrogruppe mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  erfolgte bei I. weniger leicht als bei den Trinitrodimethylanilinen unter B. von *4-Nitro-3-methylaminodimethylanilin*, F. 117°, das mit  $\text{HNO}_3$  quantitativ *2,4,6-Trinitro-1,3-bismethylnitroaminobenzol*, F. 206°, gab. — III. liefert mit wss. NaOH *2,6-Dinitro-3-oxydimethylanilin*, F. 191°; mit wss.  $\text{NH}_3$  *2,6-Dinitro-3-aminodimethylanilin*, F. 160°; mit wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . VI., F. 121°; mit alkoh. Anilin *2,6-Dinitro-3-anilinodimethylanilin*, F. 135°. — XIX. gab mit wss.  $\text{NH}_3$  XXII., F. 187°, und XX. (aus XV. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); mit wss.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  XXI., F. 130°. — Während die Nitrodi- und -monomethylaniline in sd. W. und neutralen Lösungsm. beständig waren, zersetzten sich die aus ihnen dargestellten.



Nitroamine schnell in sd. W., k. A. u. Aceton. XII. wurde weder durch  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  noch durch  $\text{NH}_3$  angegriffen.

Chromoisomerie scheint mehr vorhanden zu sein bei den Nitro- und Bromnitrodimethylanilinen als bei den entsprechenden Monomethylanilinen. Außer bei den Nitroaminen scheinen die Chromoisomeren in roten und gelben (orangefarbenen) Modifikationen zu bestehen. Alle geben farblose Lsgg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  oder Eg. Die gelbe Form, die meist den höheren F. hat, wird gewöhnlich aus dehydratisierenden Säuren, die rote aus wss. Lösungsm. oder wss. Säuren erhalten. II., aus A.,  $\text{HNO}_3$  oder Eg. scharlachfarben, F. 112°; wird beim Abkühlen einer w. konz. mit  $\text{HCl}$  gesätt. Lsg. in Eg. in einer unstabilen gelben, nach Isolierung sich schnell in die rote umwandelnden gelben Form erhalten. — 2,4,6-Trinitro-3-oxypheylmethylnitroamin, aus  $\text{HNO}_3$  weiß, F. 186°; aus W., citronengelb, F. 175°. — Homochromoisomerie zeigt 3,4,6-Trinitromethylanilin (VIII.) citronengelb, aus Aceton F. 201°, aus  $\text{HNO}_3$  F. 132°. — Isochromoisomerie findet sich bei (V.), F. 198°, aus Aceton orangrot, aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit W. gefällt citronengelb; bei 3-Nitrodimethylanilin, F. 57°, von orangegelb zu tief rot; bei 2,4,6-Trinitrophenylmethylnitroamin, F. 128—129°, weiß aus  $\text{HNO}_3$ , gelb nach dem Schmelzen; bei 2,4,6-Trinitrophenyläthylnitroamin, F. 95°, weiß aus  $\text{HNO}_3$ , tief gelb nach dem Schmelzen; und bei 4-Brom-2,6-dinitro-3-methylaminodimethylanilin (IX) (Fehler im Original), F. 114°, orangefarben aus A., rot aus Essigsäure. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1988—97. Okt. [8/6] 1922. Woolwich, Royal Arsenal, Research Department.) BEHELE.

E. Knoevenagel und A. Römer, *Zur Kenntnis aromatischer Sulfinsäuren*. Untersucht wurde die Einw. von  $\text{PCl}_5$ , Thionylchlorid und Sulfurylchlorid auf benzolsulfinsaures Na in sd. Ä. Mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  oder weniger entsteht Benzolthiosulfosäurephenylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , mit einem Überschuß an  $\text{PCl}_5$  bei ca. 40° erfolgt Red. zu Diphenyldisulfid. Ausbeute ca. 90%. Mit reinem Phenylester findet Red. zum Sulfid erst bei 150° im Rohr statt. Auch in Bzl. gibt benzolsulfinsaures Eisenoxydul mit weniger als 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  Benzolthiosulfosäurephenylester. Die Ausbeute entspricht dem Zerfall der Benzolsulfinsäure in Thiosulfosäurephenylester und Benzolsulfosäure. — Thionylchlorid gab in Ä. mit benzolsulfinsaurem Na Benzolsulfochlorid, außerdem Benzolthiosulfosäurephenylester und etwas roten Schwefelstickstoff. Einw. von Sulfurylchlorid auf benzolsulfinsaures Na in Ä. und nachfolgende Behandlung mit  $\text{NH}_3$  lieferte Benzolsulfamid. — Einw. molarer Mengen von Benzolsulfinsäure auf Anile in Ä. bei Zimmertemp. führte zu Salzen; beim Lösen in A. und Fällen mit Ä. trat folgende Rk. ein:



Einw. von Benzalanilin auf Benzolsulfinsäure gibt zunächst benzolsulfinsaures Benzalanilin, F. 82°, das leicht in benzolsulfosaures Anilin übergeht. Ersteres verwandelt sich auch beim Lösen in A. und Fällen mit Ä. in Benzaldehyd, Benzolthiosulfosäurephenylester und benzolsulfosaures Anilin (Zers. 200—230°). Rk. zwischen Benzoinanil und Benzolsulfinsäure liefert benzolsulfinsaures Benzoinanil, F. 158—160°, gibt bei gleicher Behandlung wie oben benzolsulfosaures Anilin. Bei Einw. von Acetophenonanil auf Benzolsulfinsäure entsteht ein benzolsulfinsaures Acetophenonanil, F. 136°, wandelt sich beim Umkrystallisieren in benzolsulfosaures Anilin um. Aus Dyponnanil gewinnt man mit Benzolsulfinsäure ein Salz, F. 130°, enthält neben benzolsulfinsaurem Dyponnanil wenig benzolsulfosaures Anilin. Dagegen erfolgt bei Einw. von Acetonanil auf Benzolsulfinsäure in molaren Mengen bei 2-tägigem Stehen B. gelbgrüner durch Harz verunreinigter Krystalle, F. 112°.



durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht spaltbar. — Aus molaren Mengen *N*-Isopropenyl-*N*-methylanilin und Benzolsulfinsäure in Ä. entsteht ein Öl, erstarrt nach 1 Woche zu gelbgrüner M., F. 80—100°. Ausbeute 15%, mit Ä. in eine l. gelbgrüne Verb., F. 92° und eine in Ä. unl. weiße Verb., F. 105° trennbar; die in Ä. l. gibt beim Umkrystallisieren zum Teil in Ä. unl. Verb. Letztere geht beim Umkrystallisieren aus Essigester u. andern Lösungsm. zu 90% in ein zers., sich rasch verflüchtendes Öl über u. zu 10% in eine bei 118° schm. Verb. Keine wird von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gespalten. Analysenwerte nicht einheitlich. — Es wurde die Löslichkeit einiger benzolsulfinsaurer Salze in W. bestimmt. Es sind prakt. unl. auch w., die Salze von 2- und 3-wertigem Fe. In sd. W. sind zu 10—15% l. die Salze von Ni, Co, Cu, Cd und Pb. Benzolsulfinsaures Mn ist zu 20% l, Pb- und Ag-Salz zu 40%.  $\text{SnCl}_2$  liefert Thiophenol. Al- und Cr-Salze geben mit Benzolsulfinsäure keine Ndd. In verd. Essigsäure l. sind die Salze von Mn, Cu und Pb, in Eg. löst sich das Cd-Salz, erst in verd. Mineralsäure Ni-, Co- und Fe-Salz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 215—17. 10/1. 1923. [26/11. 1922.] Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

Kenneth Herbert Saunders, *Ester der Oxyäthylarylamine. I. Esterschwefelsäuren der einfachen Oxyäthylarylamine.* Durch die wasserabspaltende Wrkg. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Oxyäthylarylamine  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$  entstehen heterocycl. Verbb., z. B. *N*-Diphenylpiperazin aus Oxyäthylanilin (RINDFUSS u. HARNACK, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1720; C. 1920. III. 837), *N*-Phenylmorpholin aus Dioxyäthylanilin (KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2081). Ihre esterifizierende Wrkg. ist zwar nicht unbekannt (vgl. Brit. Pat. 181750), aber noch nicht umfassend untersucht worden. Vf. fand, daß Oxyäthylarylamine ganz allgemein Esterschwefelsäuren geben, zu denen man auf drei Wegen gelangen kann:

1.  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH} + \text{ClSO}_3\text{H} = \text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}$
3.  $\text{Ar}\cdot\text{NH}_2 + \text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}$

Die 2. Methode liefert die besten Resultate. Die neuen Verbb. sind einbas. Säuren und nur noch ganz schwache Basen. Wie Äthylschwefelsäure werden sie in saurer Lsg. schnell, in neutraler langsam hydrolysiert, während sie in alkal. Lsg. sehr beständig sind. Als arom. Basen bilden sie *p*-Nitroverbb. und kuppeln mit Diazolsgg.

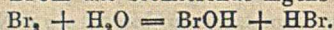
Versuche. Die allen Verbb. gemeinsame Gruppe  $\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  wird als „Sulfato“-Gruppe bezeichnet. — *N*-Phenyl- $\beta$ -aminoäthylschwefelsäure (Sulfatoäthylanilin),  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ . 1. Aus Oxyäthylanilin und der berechneten Menge  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in Tetrachloräthan unter Kühlung, das Prod. fällt aus und wird mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  gewaschen. Ausbeute 92%. 2. Durch 1-std. Erhitzen mit der doppelten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Dampfbad (eine Probe muß sich klar in Soda lösen), Gießen auf Eis u. Aussalzen. Ausbeute gering. 3. Anilin,  $\beta$ -chloräthylschwefelsaures Ba und  $\text{BaCO}_3$  werden 3 Std. in W. gekocht, Filtrat mit Ä. gereinigt. Ausbeute 37%. Blättchen aus A., F. 206°, gibt mit Hypochlorit Farbrkk., entfärbt Bromw. Vf. hat die Hydrolyse in saurer, neutraler und alkal. Lsg. quantitativ verfolgt und die außerordentliche Beständigkeit gegen Alkali festgestellt. — *N*-*o*-Tolyl- $\beta$ -aminoäthylschwefelsäure (Sulfatoäthyl-*o*-toluidin),  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ . Aus Oxyäthyl-*o*-toluidin und  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , F. 203°. — *N*-Phenyl-*N*-äthyl- $\beta$ -aminoäthylschwefelsäure (Sulfatoäthyläthylanilin),  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$ . Aus Oxyäthyläthylanilin ebenso, zum Schluß muß das Gemisch erwärmt werden. Krystalle aus A., F. 208°. *p*-Nitroverbb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . In HCl-Lsg. mit Nitrit bei 0—5° dargestellt. Dunkelgrünes Pulver, zers. sich bei 170—180°. — *N*-Phenyl-*N*-methyl- $\beta$ -aminoäthylschwefelsäure (Sulfatoäthylmethylanilin),  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS}$ . Aus Oxyäthylmethylanilin. Krystalle aus A., F. 193°. — *N*-Phenyl-*N*-benzyl- $\beta$ -aminoäthylschwefelsaures Na (Na-Salz von Sulfatoäthylbenzylanilin),  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NSNa}$ . Aus Oxyäthylbenzylanilin und  $\text{ClSO}_3\text{H}$  konnte nur äußerst wenig eines Prod. von F. 230



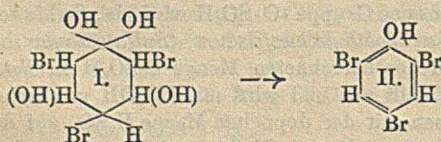
bis 231° isoliert werden. Daher wurde mit  $H_2SO_4$  bei 95° gearbeitet, das Prod. als Na-Salz isoliert. Aus W. umkristallisiert, enthält es  $2H_2O$ . — *N-m-Nitrophenyl-β-aminoäthylschwefelsäure* (Sulfatoäthyl-*m*-nitranilin),  $C_8H_{10}O_6N_2S$ . Aus Oxyäthyl-*m*-nitranilin (F. 41° aus Ä.) und  $ClSO_3H$ . Nadeln aus A., F. 203° (Zers.). Die alkal. Lsgg. sind tief orangefarben, die Salze bilden hellgelbe Krystalle. — *m-Nitranilinsalz*,  $C_{14}H_{16}O_8N_4S$ , hellgelbe Blättchen aus A., F. 206°. — *N-p-Chlorphenyl-β-aminoäthylschwefelsäure* (Sulfatoäthyl-*p*-chloranilin),  $C_8H_{10}O_4NCIS$ . Aus Oxyäthyl-*p*-chloranilin (F. 77,5° aus A.). Nadeln aus A., F. 217° (Zers.). — *N-α-Naphthyl-β-aminoäthylschwefelsäure* (Sulfatoäthyl-*α*-naphthylamin),  $C_{12}H_{13}O_4NS$ . Aus Oxyäthyl-*α*-naphthylamin. Krystalle aus A., F. 234° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 2667—75. Dezember [1/8.] 1922. Blackley, Manchester, Lab. der Brit. Dyestuffs Corpor.)

LINDENBAUM.

**Harry Baines**, *Über den Mechanismus der Bromierung des Phenols in wässriger Lösung*. Vf. gibt für die B. von Tribromphenol aus Phenol und Br in wss. Lsg. eine andere Erklärung als DINWIDDIE und KASTLE (Amer. Chem. Journ. 46. 502; C. 1912. I. 333.). Er hat die Bromierung in  $CCl_4$  studiert, den Verbrauch an Br titrimetr. verfolgt und gefunden, daß auch bei Br-Überschuß nach mehreren Stdn. noch nicht so viel Br verbraucht ist, als der B. von Tribromphenol entspricht; fügt man zu einer solchen Mischung aber W., so bildet sich in der wss. Schicht sofort Tribromphenol. Es dauert in  $CCl_4$  mehrere Tage, bis das Tribromphenolstadium erreicht ist; jedenfalls aber ist es unzutreffend, daß die Bromierung bei der B. von Dibromphenol stehen bleibt. Wird mit weniger Br gearbeitet, so entstehen nicht etwa Gemische verschiedener Bromierungsprodd. Wenn mit genau 1 Mol. Br nach wenigen Minuten verdunstet wird, so wird ein Gemisch von *o*- und *p*-*Mono*-bromphenol in berechneter Menge erhalten, ebenso mit 2 Mol. Br die berechnete Menge *2,4-Dibromphenol*. Beachtenswert ist, daß eine kleine Menge Feuchtigkeit für den schnellen Verlauf der Bromierung günstig ist; je trockener der  $CCl_4$ , um so länger dauert die Rk. Aus diesen Erscheinungen schließt Vf., daß die Bromierung in trockenen indifferenten Lösungsm. ein einfacher Substitutionsvorgang ist, während in wss. Lsg. BrOH das bromierende Agens darstellt:



Phenol addiert 3 BrOH (I.), worauf  $3H_2O$  unter B. von Tribromphenol (II.) abgespalten werden; das W. wirkt als Pseudokatalysator, wodurch auch



seine beschleunigende Wrkg. in  $CCl_4$ -Lsg. erklärt ist. Eine Lsg. von BrOH (aus Bromwasser und ZnO) gibt mit Phenol einen Nd.

von Tribromphenol und ist dann mit KJ-Stärkepapier nicht mehr nachweisbar. Auch ist es nun verständlich, daß die Bromierung von Phenol bei Ggw. überschüssiger HBr oder einer anderen Säure, welche ja der B. von BrOH entgegenwirkt, bedeutend träger verläuft (vgl. POPE u. WOOD, Journ. Chem. Soc. London 101. 1823; C. 1913. I. 101; HEWITT, KENNER u. SILK, Journ. Chem. Soc. London 85. 1225; C. 1904. II. 1031) (Journ. Chem. Soc. London 121. 2810—13. Dez. [10/10.] 1922. Nottingham, Univ. College.)

LINDENBAUM.

**E. Mameli**, *Mercurierung in der aromatischen Reihe*. I. Mitteilung. *Phenolmercuriacetate und -hydrate, sowie deren Derivate*. Bei der Einw. von Hg-Acetat auf Phenol ist bisher nur das *Phenoldimercuriacetat*,  $C_6H_5(OH)(HgOCO \cdot CH_3)_2$ , isoliert worden, während die *Monomercuriacetate* noch nicht sicher bekannt sind. Vf. zeigt, daß neben der Diacetatverb. in allen Fällen, besonders aber in Eg., auch zwei *Monomercuriacetate* entstehen, von denen das vom F. 157° die *o*-Verb.,  $C_6H_4(OH)(HgOCO \cdot CH_3)_2$ , das vom F. 165° die *p*-Verb. ist. Bei der Einw. von J auf das

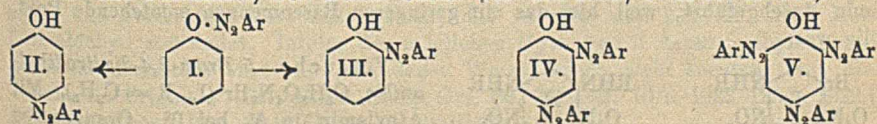


o-Acetat entstehen neben *o*-Jodphenol auch 2,4-Dijod- u. 2,4,6-Trijodphenol. Aus den Acetaten wurden Hydrate und andere Salze dargestellt. Auch mit KJ wurden unter milden Bedingungen die Jodide erhalten, während sonst meist Diarylmercuriverbb. entstehen oder auch das Phenol zurückgebildet wird.

Versuche. Das Gemisch der drei Acetate wird im SOXHLET erst mit Ä. (Lsg. der *o*-Verb.) und dann mit A. (Lsg. der *p*-Verb.) extrahiert, wobei das Diacetat ungel. bleibt. Die Reinigung geschieht durch fraktionierte Krystallisation aus A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigester oder Bzl. — *Phenol-o-mercuriacetat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Hg} = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgOCO}\cdot\text{CH}_3$ . Prismen oder Nadeln aus A., Bzl. oder Eg., F. 157° (210 bis 215° klar, Zers.), l. in k. A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; Eg., Essigester, wl. in W., Ä., Chlf., Bzl., ll. in verd. Alkali.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt in HCl, nicht aber in wss. Suspension  $\text{HgS}$ . Beim Kochen mit KBr usw. entstehen die entsprechenden Phenolmercurisalze, mit konz. HCl Phenol. — *Phenol-p-mercuriacetat*, Prismen aus Eg., Bzl., Chlf. oder Essigester, F. 165° (210—215° klar. Zers.), etwas weniger l. als die *o*-Verb. — *Phenol-o-mercurichlorid*,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$ , F. 156°. — *Phenol-p-mercurichlorid*, F. 222°, l. in Essigester. — *Phenol-o-mercuribromid*,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgBr}$ , Nadeln aus W. + HBr, F. 130—132°, ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigester, l. in h. W., Bzl., Ä. — *Phenol-p-mercuribromid*, Pulver aus Aceton oder Essigester, zuweilen Blättchen, F. 144—145°, viel weniger l. als die *o*-Verb. — *o*-Jodid,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgJ}$ . Prismensterne aus A. oder Bzl., F. 121°, Zers. 200—210°, l. in k. A., Bzl.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wl. in k. Ä., unl. in k. W. — *p*-Jodid, Pulver, F. 134—135° (200—210° Zers.), weniger l. als die *o*-Verb. — *o*-Nitrat,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgNO}_3$ . Krystallin, gegen 200° Schwärzung, wl. in W. u. den meisten Lösungsmitteln. — *p*-Nitrat, krystallin, 210° Rötung, dann Schwärzung. — *o*-Sulfat,  $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg})_2\text{SO}_4$ , Pulver, unsmelzbar, wl. — *p*-Sulfat, ebenso. — *p*-Hydrat,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgOH}$ . Aus dem Acetat mit k. 10%ig. NaOH. Pulver, unsmelzbar, l. in W, A., Ä. — *p*-Hydrat, ebenso. (Gazz. chim. ital. 52. I. 352 bis 368. Mai [Februar] 1922. Parma, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Frederick Daniel Chattaway und Henry Rowland Hill, Über die Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und Phenolen. Vff. weisen darauf hin, die B. der Oxyazoverbb. in zwei Stadien verläuft. Zunächst addieren sich Diazoniumion  $\text{Ar}\cdot\text{N}_2^+$  und Phenoxyion  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}^-$  zu I., dann erfolgt intramolekulare Umwandlung in II. und III. Die Oxyazoverbb. II. und III. treten von neuem mit Diazoniumsalz zu Additionsprodd. zusammen, welche sich zu derselben Oxy-2,4-disazoverb. IV. umlagern, aus der sich endlich nach gleicher Rk. die Oxy-2,4,6-trisazoverb. bildet. Prodd. des letzten Typus haben Vff. allerdings nicht isolieren können (vgl. GRANDMOUGIN und FREIMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2662; C. 1907. II. 588).



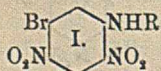
Versuche. 4'-Chlor-2-benzolazophenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ . Aus diazotiertem *p*-Chloranilin und Phenol in alkal. Lsg. Der mit Essigsäure ausgefällte Nd. wird filtriert und ca. 5 Stdn. mit Dampf dest., wobei die nur ca. 1% ausmachende *o*-Verb. übergeht, die *p*-Verb. zurückbleibt. Nach wiederholter Dampfdest. wird sie aus A. umkrystallisiert. Orangerote Prismen, F. 117,5°, zll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in W., l. in Alkali mit gelber Farbe. — 4'-Brom-2-benzolazophenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Br}$ . Ausbeute 0,6%. Orangerote Prismen aus A., F. 133,5°. — 4'-Jod-2-benzolazophenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{J}$ . Ausbeute 0,6%. Scharlachrote, spitze Prismen aus A., F. 139°. — 2-*o*-Toluolazophenol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ . Die Kupplung verläuft langsamer und weniger sauber. Ausbeute ca. 0,4%. Goldrote Nadeln aus A., F. 88°. — 4,4'-Dichlor-2,4-bisbenzolazophenol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_4\text{Cl}_2$ . Zu einer alkal. Lsg. von 4'-Chlor-2-



oder -4-benzolazophenol wird eine Lsg. von p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>Cl gesetzt und dann angesäuert. Gelbbraunes krystallin. Prod. aus Eg., F. 210–211° (Zers.), l. in Alkali mit rotbrauner Farbe. Bei der Red. mit Sn u. HCl u. nachfolgender Acetylierung wurde *Triacetyl-2,4-diaminophenol*, F. 180°, erhalten (vgl. KEHRMANN u. BAHATRIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2399; C. 98 II. 1016.) — *4',4''-Dibrom-2,4-bisbenzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, F. 224° (Zers.) aus Eg., etwas dunkler als das vorige. — *4',4''-Dijod-2,4-bisbenzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, F. 208° aus Eg., dunkelbraun. — *4-p-Chlorbenzolazo-2-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>Cl, gelbbraune Kryställchen, F. 165°. — *2-p-Chlorbenzolazo-4-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>Cl, gelbe Krystalle, F. 133°. — *4-p-Brombenzolazo-2-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>Br, braune Kryställchen, F. 178°. — *2-p-Brombenzolazo-4-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>Br, braun, F. 147°. — *4-p-Jodbenzolazo-2-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>J, dunkelbraun, zers. sich bei ca. 160°. — *2-p-Jodbenzolazo-4-benzolazophenol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>J, dunkelbraun, F. 119°. — *2-p-Brombenzolazo-4-p-toluolazophenol*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>Br, hellbraun, F. 192°. — *4-p-Brombenzolazo-2-p-toluolazophenol*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>Br, hellbraun, F. 213°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2756 bis 2760. Dez. [31/10.] Oxford, Queen's College.) LINDENBAUM.

K. Elbs und Fr. Schliephake, *Über Azopikrinsäure (2,2',4,4',6,6'-Hexanitro-5,5'-dioxyazobenzol)*. 4 g *m-Azophenol* werden unter Eiskühlung in Lsg. von 12 g KNO<sub>3</sub> in 60 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen. Nach einigen Stdn. wird in W. gegossen und mit Bzl. ausgeschüttelt; aus der konz. Bzl.-Lsg. krystallisiert das Additionsprod. mit Bzl. aus, das bei 80–90° das Bzl. verliert. Ausbeute 60%. — *Azopikrinsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub>, ist ein gelbrotes Pulver, F. 238–239° (Zers.), ll. in W., A., Ä., Aceton, Bzl., unl. in CS<sub>2</sub>, konz. HCl. Starke Säure. Verpufft beim Erhitzen heftig, färbt Wolle blutrot, schmeckt wie Styphninsäure. Verbindet sich wie Pikrinsäure mit KW-stoffen. *Benzolverb.*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, blutrote Prismen. *K-Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub>K<sub>2</sub>, durch Neutralisieren der Säure mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Rote Blättchen, wl. in k. W. *Ba-Salz*, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>14</sub>N<sub>6</sub>Ba·4H<sub>2</sub>O, mit BaCO<sub>3</sub> dargestellt. Dunkelrote Blättchen, wl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 282–84. Okt. [19/8.] 1922. Gießen, Chem. Univ.-Lab.) LINDENBAUM.

M. Giua und A. Angeletti, *Einwirkung einiger primärer Basen auf 1,3,4,6-Bromtrinitrobenzol*. Bei der Einw. von 2–3 Mol. einer primären Base auf 1,3,4,6-Bromtrinitrobenzol (vgl. GIUA, Gazz. chim. ital. 51. I. 307; C. 1921. III. 1274) wird zunächst nur die in 3-Stellung stehende NO<sub>2</sub>-Gruppe gegen NHR ausgetauscht (I). Die hierbei abgespaltene HNO<sub>2</sub> liefert mit dem Rest der Base je nach deren Natur Alkohole oder Diazoaminoverbb. Erst mit überschüssiger Base und bei längerem Erhitzen wird auch das Br ausgetauscht (II). Letztere Rk. wurde nur mit Allylamin durchgeführt, weil hier das mit geringeren Basenmengen entstehende Prod. ölig war.



Versuche. *5-Brom-2,4-dinitroäthyl-anilin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br (I., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Mit Äthylamin in A. bei 0°. Orangegelbe Prismen aus A., F. 105–106°, l. in A.,

Eg., Bzl., swl. in PAe. Alkali färbt die alkoh. Lsg. rot. — *2,4-Dinitrodiallyl-m-phenylendiamin*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (II., R = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 139 bis 140°. Alkali gibt Gelbfärbung. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst gelb. — *5-Brom-2,4-dinitrodiphenylamin*, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Granatrote Prismen aus A. + Bzl., F. 156°. Alkali gibt Rotfärbung, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rote Lsg. — *5-Brom-2,4-dinitro-3'-methylidiphenylamin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Mit m-Toluidin. Rote Prismen aus A., F. 152°. Alkali und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färben dunkelrot. — *5-Brom-2,4-dinitro-4'-methylidiphenylamin*. Mit p-Toluidin. Hellgelbe Prismen aus A., F. 164–165°. Alkali und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färben rot. — *5-Brom-2,4-dinitro-2'-oxydiphenylamin*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br. Mit o-Aminophenol. Rote Prismen aus A., F. 203–204°. Alkali gibt Dunkelrotfärbung, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blaue Lsg. — *5-Brom-*



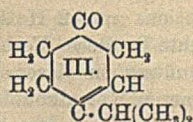
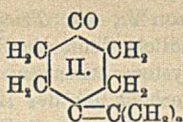
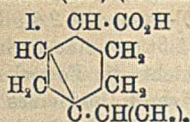








kleiner Menge gebildete Keton ist wahrscheinlich das isomere 4-Isopropyl- $\Delta^3$ -cyclohexanon (III) (WALLACH, l. c.).



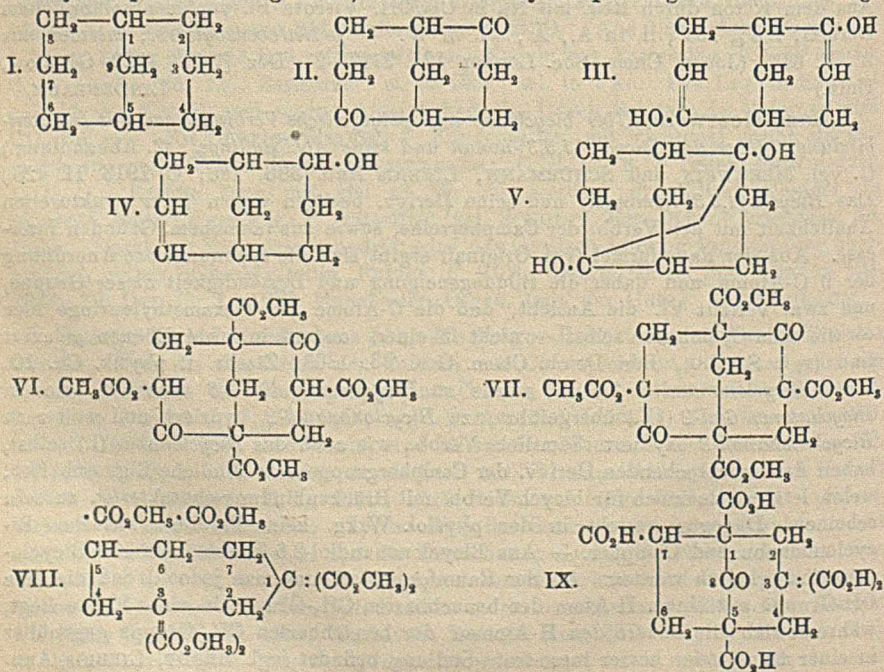
Versuche. *Sabinen* wurde aus *Oleum Sabinae* durch Dampfdest. gewonnen. Das Destillat wurde mit NaOH gekocht, mit  $\text{CO}_2$  gesätt. und wieder mit Dampf dest., wobei *Sabinen* zuerst überging. Ausbeute 19%. Kp. 163–165°. — Eine 10%ig. Lsg. von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{CS}_2$  wird zu einer  $\beta$ ebensolchen Lsg. von *Sabinen* unter Eiskühlung zugesetzt, das Additionsprod. scheidet sich langsam aus, nach 1–2 Tagen wird in Eiswasser gegossen. Der Rückstand von der  $\text{CS}_2$ -Lsg. wird der Dampfdest. unterworfen, das Destillat mit gesätt.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. versetzt, die Disulfitverb. des Aldehyds filtriert, mit A. u. Ä. gewaschen, mit h. Sodalsg. zers., der Aldehyd mit Dampf abgetrieben. — *Sabinenilanaldehyd*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\cdot\text{CHO}$ , viscose, charakterist. riechende Fl., Kp. 215–217°, ll. in den organ. Lösungsm. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , F. 145–146°. — *Sabinenilansäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (I.), aus dem Aldehyd schon durch Oxydation an der Luft oder durch Erwärmen mit verd.  $\text{HNO}_3$ . Prismen aus Bzl., F. 175–176°, all. in A., Ä., wl. in W., k. Bzl. Na-, Ca-, Ba-Salze, ll. in W., Ag-Salz unl. — Der ölige Anteil, der von der Darst. der Disulfitverb. (vgl. oben) zurückbleibt, wird mit Semicarbazid behandelt und das Gemisch der Semicarbazone mehrfach aus A. umkrystallisiert. Das Hauptprod. ist das *Semicarbazon des 4-Isopropylidencyclohexanons*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , F. 205°. Das *Keton*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  (II.), wird daraus mit Oxalsäure abgeschieden. Farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 220°, ll. in A., Ä., fast unl. in W. — Ein zweites in kleiner Menge erhaltene Semicarbazon schm. bei 168–169°. — 4-Isopropylidencyclohexanol,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ . Aus dem Keton durch Red. mit Na in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Viscose Fl. von mentholähnlichem Geruch, Kp. 134°, ll. in A., Ä., wl. in W. — *p-Nitrobenzoylverb.*, Prismen aus A., F. 63°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2717–21. Dez. [7/11.] 1922. Glasgow, Univ.)

LINDENBAUM.

Hans Meerwein, *Über bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung. Über das Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge.* (2. Abhandlung.) (l. vgl. MERWEIN und SCHÜRMAN, LIEBIGS Ann. 398. 196; C. 1913. II. 428.) Das *Bicyclo-[1,3,3]-nonan* (I.) und seine Derivv. besitzen wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit den Verb. der Campherreihe, sowie aus raumchem. Gründen Interesse. Aus der Raumformel (vgl. Original) ergibt sich die spannungslose Anordnung der 9 C-Atome und daher die Bildungsneigung und Beständigkeit dieser Gruppe, und zwar vertritt Vf. die Ansicht, daß die C-Atome der Hexamethylenringe hier — wie beim Cyclohexan selbst — nicht in einer, sondern in zwei Ebenen gelagert sind (vgl. SACHSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1363; Ztschr. f. physik. Ch. 10. 203). *Bicyclononandion-2,6* (II.) wurde zu *Bicyclononandiol-2,6* reduziert, dies in *Bicyclononen-6-ol-2* (IV.) übergeführt, zu *Bicyclononanol-2* hydriert und weiter zu *Bicyclononanon-2* oxydiert. Sämtliche Verb., wie auch das *Bicyclononan* (I.) selbst, haben den entsprechenden Derivv. der Camphergruppe sehr ähnliche Eigenschaften, welch letztere demnach für bicycl. Verb. mit Brückenbindung charakterist. zu sein scheinen. Dagegen besteht in der physiol. Wrkg. keine Parallele zwischen *Bicyclononanon* und Campher. — Aus *Bicyclononandiol-2,6* konnte kein  $\Delta^{2,6}$ -*Bicyclononadien* erhalten werden. An der Raumformel erkennt man jedoch, daß die eine OH-Gruppe mit einem H-Atom der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe in einer Ebene liegt, während sich die andere den H-Atomen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe gegenüber in einer trans- oder besser meso-trans-Stellung befindet (vgl. BREDT, LIEBIGS Ann.



395. 29; C. 1913. I. 924). Beide OH-Gruppen befinden sich zueinander in trans-Stellung, eine cis-Form des Glykols wurde nicht beobachtet. An ihrer Stelle bildet sich das um 2 H ärmere Pinakon V., ein *Tricyclo-[1,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,0]-nonandiol-2,6*. Die leichte B. dieser Verb. ist verständlich, denn die Raumformel läßt nur eine geringe Spannung in diesem polycycl. System erkennen. Daß ihr nicht die Formel des isomeren Ketoalkohols zukommt, erhellt aus der B. von Diacylverb. und eines Diphenylurethans, sowie aus der Unfähigkeit, mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid zu reagieren. Durch Oxydation wird der tricycl. Ring leicht gesprengt unter Rückbildung von II, — Durch Einw. von Br auf die Na-Verb. des *Bicyclononandion-tetracarbonsäureesters* (VI.) wird eine andere tricycl. Verb. erhalten, der *Tricyclo-[1,3<sup>2</sup>,3<sup>2</sup>,0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1,3,5,7* (VII.). Die Rk. ist so zu verstehen, daß aus dem Mono-Na-Salz von VI. und 2 Atomen Br zunächst die 3-Bromverb. von VI. entsteht, deren Na-Salz durch intramolekulare Alkylierung in VII. übergeht. Die Neigung zur B. des tricycl. Ringsystems ist so groß, daß der 3,7-Dibrombicyclononandion-tetracarbonsäureester schon beim Erhitzen unter Abspaltung von Br in VII. umgewandelt wird. Auch hier läßt die Raumformel die geringe Spannung zwischen den C-Atomen von VII. erkennen. — Sehr empfindlich ist dagegen VII. gegen Alkali. Mit CH<sub>3</sub>ONa erfolgt an 2 Stellen Aufspaltung, es entsteht ein *Cycloheptanhexacarbonsäureester*, für den 3 verschiedene Formeln möglich sind; läßt man VII. z. B. zwischen den C-Atomen 2,3 und 6,7 spalten, so würde VIII. gebildet, die Spaltung kann aber auch zwischen 1,2 und 5,6, bzw. 1,2 und 6,7 erfolgen. Eine Entscheidung hat Vf. nicht getroffen. Verseifen dieses Esters liefert die zugehörige Säure, die unter Verlust von 2 CO<sub>2</sub> *Cycloheptan-1,3,5,6-tetracarbonsäure* gibt, u. zwar müssen die 3 möglichen Hexacarbonsäuren zu derselben Tetracarbonsäure führen. Letztere gibt ein *Dianhydrid*, von dem, wie ersichtlich, wieder 2 Formeln zur Auswahl stehen. Aus dem leichten Übergang des tricycl. Esters in ein Cycloheptanderiv. folgert Vf., daß auch im Cycloheptanring die C-Atome mög-





lichst spannungsfrei, d. h. nicht in einer, sondern in mehreren Ebenen verteilt sind. — Wird der tricycl. Ester VII. mit einem weniger wirksamen Alkali  $[Ba(OH)_2]$  behandelt, so spaltet er nur an einer Stelle auf; nimmt man die Spaltung zwischen C-Atom 2 und 3 an, so wäre die gebildete Säure als *Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure-1,3,3,5,7* (IX.) zu bezeichnen. Spaltung zwischen C-Atom 1 u. 2 würde eine isomere Säure liefern. — Die leichte Spaltbarkeit des tricycl. Esters VII. ist nach den Unters. von DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2670; C. 1900. II. 892; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1260; C. 1908. I. 1875; LIEBIG'S Ann. 317. 40; C. 1901. II. 630) wohl verständlich; denn danach sind  $\beta$ -Ketosäureester gegen Alkali um so widerstandsfähiger, je saurer sie sind. Die B. des stark sauren Esters VI. vollzieht sich in alkal. Lsg., wogegen der nicht saure Ester VII. durch Alkalien leicht aufgespalten wird.

Versuche. In Ergänzung der 1. Abhandlung ist nachzutragen, daß das *Bicyclononandion* (II.) aus der Dimethylestersäure von VI. durch 1-stdg. Erhitzen mit W. im Autoklaven auf 220° dargestellt u. durch Vakuumdest. gereinigt wurde. Mit Essigsäureanhydrid +  $H_2SO_4$  bei 145° gibt es ein von der tautomeren Form III. abgeleitetes *Diacetylbicyclo-[1,3,3]-nonadien-2,6-di-ol-2,6*,  $C_{18}H_{16}O_4$ . Nadeln, F. 78 bis 79°.

(Mit F. Kiel und G. Klösgen.) *Bicyclo-[1,3,3]nonan*,  $C_9H_{16}$  (I.). Aus dem *Bicyclononandiondibenzicarbazon* (weißes Pulver aus Eg., F. 226°) mit  $C_2H_5ONa$ -Lsg. (6 Stdn., 220°). Kp. 168,5—170°. Plast. M. Krystalle aus Eg. oder  $CH_3OH$ , F. 145 bis 146°. Riecht wie Camphan, sublimiert leicht. — *trans-Bicyclo-[1,3,3]nonandiol-2,6*,  $C_9H_{16}O_2$ . Durch Red. von Bicyclononandion mit Na-Amalgam in stark verd. Lsg. im  $CO_2$ -Strom, Eindampfen der sodaalkal. Lsg. im Vakuum, Extraktion mit  $CHCl_3$ , wobei es im Gemisch mit V. entsteht. Trennung durch fraktioniertes Krystallisieren aus  $CH_3OH$  oder Essigäther. Oktaeder, F. 219°, ll. in W., A.,  $CHCl_3$ , Essigäther, Aceton, unl. in Bzl.,  $CCl_4$ . Färbt sich in A. mit  $H_2SO_4$  intensiv rotviolett, in Essigsäureanhydrid saphirblau. *Diacetylverb.*,  $C_{13}H_{10}O_4$ . F. 35°, Kp. 173 bis 174°. *Dibenzoylverb.*,  $C_{23}H_{24}O_4$ . Blättchen aus A., F. 96—97°. — *Bicyclo-[1,3,3]nonen-6-ol-2*,  $C_9H_{14}O$  (IV.). Durch Dest. der vorigen Verb. mit 23% $_0$   $H_2SO_4$  aus einem Bad von 145°, und zwar kann das rohe Gemisch mit V. genommen werden. Letzteres bleibt zurück, IV. geht mit dem Wasserdampf über, wenn die Säure eine Konz. von 38% erreicht hat, auf der sie durch Zusatz von W. erhalten wird. Nadeln, F. 133°, Kp. 224—226°, sublimiert, in allen organ. Lösungsm. ll. Riecht und zeigt auf W. die Bewegungen wie Campher. *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{16}O_2$ . Öl von Tannennadelgeruch, Kp. 111—112°. — *Bicyclo[1,3,3]nonanol-2*,  $C_9H_{16}O$ . Durch Hydrieren des vorigen in Eg. mit Platinmohr, Ausfällen mit W., Sublimieren. F. 185°, in allen organ. Lösungsm. ll., riecht wie Isoborneol. *Acetylverb.*,  $C_{11}H_{18}O_2$ . Nach Tannennadeln riechendes Öl, Kp. 128°. — *Bicyclo-[1,3,3]nonanon-2*,  $C_9H_{14}O$ . Durch Oxydieren der vorigen Verb. mit BECKMANN'Scher  $CrO_2$ -Mischung bei 85 bis 90° und Dampfdest. Reinigung über das *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{17}N_3O$  (Krystalle, F. 180 bis 181°), welches mit 15% $_0$ ig. Oxalsäure zers. wird. Krystallin. M. von intensivem Camphergeruch, F. 150°. *3-Benzylidenverb.*,  $C_{16}H_{18}O$ . Mit Benzaldehyd u.  $C_2H_5ONa$ . Nadeln aus A., F. 127—128°, mit  $H_2SO_4$  citronengelbe Lsg. *3-Cinnamylidenverb.*,  $C_{18}H_{20}O$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 116—117°, mit  $H_2SO_4$  orangefarbene Lsg.

(Mit F. Kiel und G. Klösgen.) *Tricyclo-[1,3<sup>2</sup>,3<sup>6</sup>,0]-nonandiol-2,6*,  $C_9H_{14}O_2$  (V.). Entsteht neben Bicyclononandiol und wird am besten aus der bei der Darst. von IV. (vgl. oben) zurückbleibenden  $H_2SO_4$ -Lsg. gewonnen. Mit  $BaCO_3$  versetzen, h. filtrieren, im Vakuum eindampfen. Nadeln aus A. oder Essigäther, F. 141°, l. in h. W., A.,  $CHCl_3$ , Essigäther, wl. in Ä., Bzl., Toluol,  $CCl_4$ . Mit Wasserdampf flüchtig. Verbraucht bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in Eg. 1 Atom O und bildet II. zurück. *Diacetylverb.*,  $C_{11}H_{18}O_4$ . Tafelförmige Krystalle aus verd. A., F. 121°. *Dibenzoyl-*



verb.,  $C_{22}H_{22}O_4$ . Nadeln aus Ä., F. 153—154°. *Diphenylurethan*,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ . Nadeln aus Chlf., F. 201°.

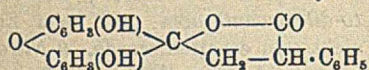
(Mit E. Schoch.) *Tricyclononandiontetracarbonsäuremethylester*,  $C_{17}H_{18}O_{10}$  (VII). VI. wird mit einer Lsg. von 1 Atom Na in  $CH_3OH$  und dann mit 2 Atomen Br versetzt, hierauf wird eine Lsg. von 1 Atom Na in  $CH_3OH$  so zugetropft, daß stets ein Überschuß von Alkali vermieden wird (Phenolphthalein). Prod. mit A. u. W. gewaschen. Prismen aus Xylol oder Eg., Blättchen aus Amylalkohol, F. 247—248°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Eg., Xylol, Amylalkohol, fast unl. in A., Aceton. In Alkali unl. — *Mononatriumsalz des Bicyclononandiontetracarbonsäureesters*,  $C_{17}H_{18}O_{10}Na$  (vgl. VI). Aus VI. mit 1 Atom Na in absol.  $CH_3OH$ . Krystallin. Pulver. Wird von W. dissoziiert. *Dinatriumsalz*,  $C_{17}H_{18}O_{10}Na_2$ . Mit 2 Atomen Na. Krystallin., hygroskop. Pulver, sl. in W. — *3-Brombicyclo[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7*,  $C_{17}H_{18}O_{10}Br$ . Aus dem Mononatriumsalz von VI. mit 2 Atomen Br in  $CH_3OH$ . Rhomboeder aus  $CH_3OH$ , F. 154°, l. in  $NH_3$  und verd. NaOH, mit  $FeCl_3$  rotviolette Färbung. — *3,7-Dibrombicyclo[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7*,  $C_{17}H_{18}O_{10}Br_2$ . Aus dem Dinatriumsalz von VI. mit 5 Atomen Br in eisk.  $CH_3OH$ . Prismen aus A. oder Xylol, F. 142° (Zers.), unl. in  $NH_3$  und Alkali, keine Färbung mit  $FeCl_3$ . Geht beim Schm. in VII. über, ebenso mit Na oder Zinkstaub in sd. Xylol; mit Zinkstaub in A. dagegen in VI. — *Cycloheptanhexacarbonsäuremethylester*,  $C_{16}H_{18}O_{12}$  (VIII). VII. wird mit verd.  $CH_3ONa$  geschüttelt. Nadeln aus Amylalkohol, Prismen aus A. oder  $CH_3OH$ , F. 128°, ll. in Chlf., Aceton, wl. in Eg., Amylalkohol, Xylol, fast unl. in k. A.,  $CH_3OH$ . Unl. in Alkali, mit  $FeCl_3$  keine Rk. — *Cycloheptanhexacarbonsäure*,  $C_{16}H_{14}O_{12}$ . Durch Verseifen des Esters mit sd.  $Ba(OH)_2$ -Lsg. Ba-Salz mit  $H_2SO_4$  zers., Filtrat im Vakuum unterhalb 40° eingedampft. Krystallin. Pulver aus Eg. oder  $CH_2O_2$ , F. 177° (Zers.), sl. in W., A., Aceton, wl. in Eg.,  $CH_2O_2$ . — *Cycloheptantetracarbonsäure-1,3,5,6*,  $C_{11}H_{14}O_8$ . Die sd. wss. Lsg. der vorigen Säure (mit HCl angesäuert) spaltet  $CO_2$  ab und wird eingedampft. Aus Eg. oder  $CH_2O_2$  umkrystallisiert, F. 233°, ll. in W., A.,  $CH_3OH$ , wl. in Aceton, Eg.,  $CH_2O_2$ . *Dianhydrid*,  $C_{11}H_{10}O_6$ . Aus der Säure mit sd. Acetylchlorid. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert F. 197—198°, ll. in Aceton, Chlf., wl. in Eg.,  $CH_2O_2$ , Essigsäureanhydrid, unl. in W., Soda. — *Bicyclo[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure* (?),  $C_{13}H_{14}O_{11}$  (IX.). Aus VII. mit sd.  $Ba(OH)_2$ -Lsg. Ba-Salz mit  $H_2SO_4$  zers., Filtrat eingedampft. Prismen aus  $CH_2O_2$ , F. 184—185° (Zers.), ll. in W., A., Eg., wl. in Aceton,  $CH_2O_2$ , Essigäther. Spaltet bei 240°  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $CO_2$ , aber kein W. ab.

Mit G. Klößen hat Vf. noch die folgenden Derivv. des Bicyclononans (I.) dargestellt. *Bicyclo[1,3,3]-nonen-6-on-2*,  $C_9H_{12}O$ . Durch Oxydation von IV. mit  $CrO_3$  (1,1 Atom O) in Eg. bei 20—25°. Mit Dampf dest., Prod. in das *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{18}ON_2$ , verwandelt (Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 190,5—191°), daraus mit verd.  $H_2SO_4$  abgeschieden. Plast. M. von Camphergeruch, F. 82°, Kp. 213—217°, entfärbt  $KMnO_4$  langsam, Br momentan. *Cinnamylidenverb.*,  $C_{18}H_{18}O$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 117°, löst sich in  $H_2SO_4$  orangefarben. — *trans,2,6-Diaminobicyclo[1,3,3]-nonan*,  $C_9H_{18}N_2$ . Das Dioxim von II. wird mit A. u. Na reduziert, A. abdest., mit Dampf dest. in verd. HCl hinein. Das Chlorhydrat wird mit geschm. KOH im Vakuum dest., dann nochmals über BaO. Krystallin., hygroskop. M., Kp.<sub>14</sub> 125—130°, von stark bas. Geruch. *Diacetylverb.*,  $C_{18}H_{22}O_2N_2$ . Nadeln aus Essigäther, F. 214°. *Dibenzoylverb.*,  $C_{22}H_{26}O_2N_2$ . Krystalle aus Eg., F. 351° (korr.). — *2-Aminobicyclo[1,3,3]-nonen-6*,  $C_9H_{16}N$ . Aus dem Chlorhydrat der vorigen Verb. durch Sublimation. Prod. aus alkal. Lsg. mit Dampf dest., weiter wie bei der Diaminoverb. Krystallin., zerflüchtige M., F. 37,5°, Kp. 104°, von stark bas., an Coniin u. Nicotin erinnerndem Geruch, wl. in W. Entfärbt  $KMnO_4$ . — Aus der Diaminoverb.  $2NH_3$  abzuspalten, gelang ebensowenig wie die Abspaltung von  $2H_2O$  aus dem Bicyclononandiol, daraus



folgen Vff. die gleiche Lagerung der OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 161—206. Okt. [2/7.] 1922. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) LINDENBAUM.

Arthur Lapworth und John Alexander Mc Rae, *Über Resorcinphenylsuccinein*. (Vgl. NENCKI u. SIEBER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 23. 152.) Vff. haben durch Kondensation von Phenylbernsteinsäure mit Resorcin das dem Fluorescein



ähnliche *Resorcinphenylsuccinein* erhalten, dem sie nebenstehende Formel erteilen; die Verb. lieferte auch ein Tetrabromderiv.,

welches in einer farblosen krystallin. und einer roten amorphen Form zu existieren scheint.

Versuche. *Resorcinphenylsuccinein*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. 146 g Phenylbernsteinsäure, 170 g Resorcin, 19,5 g ZnCl<sub>2</sub> werden 7 Stdn. auf 135—145° erhitzt, dann wird in 3%ig. Soda gel. und vorsichtig mit Säure gefällt. Der Nd. wird mit A. extrahiert, der Rückstand in h. Phenol gel., das Filtrat mit A. gefällt. Orangefarbenes krystallin. Prod., F. 249° (Zers.), ll. in W., Aceton, Eg., Bzl., wl. in A., Phenol. Die Lsgg. fluorescieren grün, die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist tiefgelb mit bläulich-grüner, die in verd. NaOH rot mit grüner Fluorescenz. — *Tetrabromverb.*, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>. Mit stark 4 Mol. Br in A. Verdunstet, Rückstand mit Bzl. behandelt, unl. Teil mehrfach aus A. umkrystallisiert. Fast farblose Substanz, F. ca. 295°. Mit Alkali intensiv purpurrote Lsg., durch schnelles Ansäuern wird das Prod. in roter amorpher Form gefällt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2722—24. Dez. [3/11.] 1922. Manchester, Org. Lab. der Univ.)

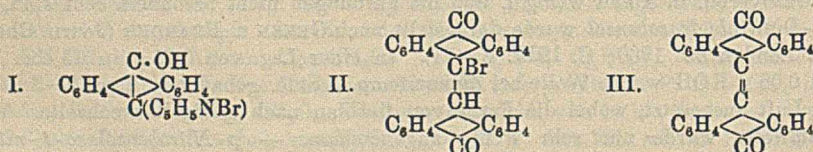
LINDENBAUM.

Dhirendra Nath Mukerji, *Über Küpenfarbstoffe der Azoreihen*. Vff. zeigt an einigen Beispielen, daß es möglich ist, unl. Azofarbstoffe in Form ihrer Hydrazoverbb. aus alkal. Bade auf Wolle zu fixieren und an der Luft wieder zum Farbstoff zu oxydieren. Das Verf. scheint jedoch wenig aussichtsreich zu sein, da die Hydrazoverbb. in Alkali wenig l. und die Färbungen nicht besonders echt sind. — *p,p'-Dinitrohydrazobenzol* wurde dargestellt nach GREEN u. BEARDER (Journ. Chem. Soc. London 99. 1960; C. 1912. I. 411). In einer Lsg. von 0,05 g in 15 cem W. und 0,06 g KOH wurde Wolle bei Zimmertemp. 1 Stde. gebadet u. dann 2—3 Stdn. der Luft ausgesetzt, wobei die Farbe von tiefblau nach goldgelb wechselte. Von Baumwolle wurde nur sehr wenig angenommen. — *p-Nitrobenzolazo-4-nitro- $\alpha$ -naphthol*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Aus diazotiertem p-Nitranilin und 4-Nitro- $\alpha$ -naphthol in stark sodaalkal. Lsg. Rote Nadeln aus Nitrobenzol + Eg. (1 : 4), F. 255° (Zers.), wl. in A., Aceton, Eg., ll. in Nitrobenzol, prakt. unl. in Alkali, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *p-Nitrobenzolhydrazo-4-nitro- $\alpha$ -naphthol*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Durch Red. der vorigen Verb. mit H<sub>2</sub>S in alkoh.-ammoniakal. Lsg., Ausfällen mit W. und Extraktion des Nd. mit Eg. Braune M., F. 220°, ll. in A., Aceton, Eg., unl. in Ä., l. in Alkali mit blaugrüner Farbe, an der Luft fällt der Azofarbstoff wieder aus. Auf Wolle wechselt die Färbung von violett nach rosenrot. — *p-Nitrobenzolhydrazo-o-nitrophenol*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Die entsprechende Azoverb. aus diazotiertem p-Nitranilin und o-Nitrophenol wurde wie oben reduziert, das Rohprod. mit Bzl. aufgeköcht u. mit A. extrahiert. F. 260° (Zers.), ll. in A., Eg., unl. in Bzl., l. in Alkali mit blauer Farbe, an der Luft fällt ein brauner Nd. aus. Die Färbung auf Wolle wechselt von violett nach braun. — *4-Nitronaphtholazo-4-nitro- $\alpha$ -naphthol*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Durch Diazotieren des nach LIEBERMANN (LIEBIGS Ann. 183. 229) erhaltenen Gemisches von 4-Nitro- $\alpha$ -naphthylamin u. 2-Nitroacet- $\alpha$ -naphthalid in üblicher Weise, Entfernung des letzteren durch Filtrieren und Kuppeln mit 4-Nitro- $\alpha$ -naphthol in Sodalsg. Rotbraune Nadeln aus Nitrobenzol-Eg. (1 : 4), F. 240° (Zers.), fast unl. in A., Aceton, Eg., ll. in Nitrobenzol. — Die entsprechende Hydrazoverb. wurde nicht dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2879—82. Dez. [24/10.] 1922. Dacca [Bengalen], Dacca Coll. Lab.)

LINDENBAUM.



Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Herbert Henry Grainger, *Untersuchungen in der Anthracenreihe*. III. (II. vgl. BARNETT u. COOK, Journ. Chem. Soc. London 121. 1376; C. 1923. I. 78.) Vff. untersuchen den Einfluß der Substitution in meso-Stellung auf die B. von Pyridiniumsalzen durch Bromierung in Ggw. von Pyridin. — Br in Pyridinlsg. reagiert nicht mit 9,10-Dichlor-, -Dibrom- und -Dinitroanthracen. 9,9,10-Tetrachlor-9,10-dihydroanthracen gibt beim Erwärmen mit Pyridin eine tiefrote Substanz, die nicht rein erhalten wurde. 9-Nitroanthracen gibt leicht 9-Nitroanthranlyl-10-pyridiniumbromid, das auch über Nitrierung von Anthranlylpyridiniumnitrat erhalten werden kann. — Einw. von Br auf 9-Nitroanthracen in sd.  $\text{CCl}_4$  (3 Stdn.) führt zu 9,10-Dibromanthracen. — Einw. von k. Pyridin auf 9,9,10-Trinitro-9,10-dihydroanthracen ergibt fast quantitativ 9,10-Dinitroanthracen, das mit Br weder in Pyridin- noch in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. reagiert. Ebenso verwandelt k. Pyridin 9-Chlor(Brom)-10-nitro-9,10-dihydroanthracen in 9-Nitroanthracen, dessen Bromierung in  $\text{CCl}_4$ -Lsg. zu 9,10-Dibromanthracen führt. — 9-Bromanthron bildet leicht ein Pyridiniumsalz wohl von der Enolstruktur (I). Das Nichtfluorescieren dieser Verb. trotz der Brückenbindung ist wohl dem Fluorescenzverhindernden Einfluß der Pyridingruppe zuzuschreiben. Vers., zur Klärung dieser Frage andere quaternäre Salze des Anthrons darzustellen, führten zum Ergebnis, daß bei Verwendung von k. Chlf. als Lösungsm. u. Einw. von  $\text{NH}_3$  (wobei Chlf. besser als Bzl., vgl. MEYER und SANDER, LIEBIGS Ann. 396. 140; C. 1913. I. 1921), Triäthyl-, Tripropyl-, Triisobutyl-, Triamylamin,  $\alpha$ -Picolin und Chinolin auf 9-Bromanthron das Bromdianthron (II) entsteht, während Diäthylamin das Dianthrachinon (III), sowie Dimethylamin, Methylanilin, Benzylanilin, Piperidin, Methylanilin und Dimethylanilin das Dianthron liefern, während Tribenzylamin nicht reagiert. — Das Verf., 9,10-Dichloranthracen nach D. R. P. 289133 (C. 1915. II. 193) darzustellen, wurde zu fast theoret. Ausbeute gebracht.



Versuche. Anthracen mit der berechneten Menge  $\text{HNO}_3$  nitriert (vgl. MEISENHEIMER und CONNERADE, LIEBIGS Ann. 330. 133; C. 1904. I. 888) und mit rauchender  $\text{HCl}$  behandelt, läßt aus dem ausgeschiedenen Chlornitrodihydroanthracen (in Pyridin suspendiert) das 9-Nitroanthracen entstehen. Daraus mit Pyridin u. Br unter Rühren und Kühlen in Kältemischung (2 Tage) das 9-Nitroanthranlyl-10-pyridiniumbromid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Umkrystallisiert erst aus W., dann aus A. — Anthranlylpyridiniumnitrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus dem entsprechenden Bromid mit  $\text{AgNO}_3$ . Aus A. + Ä. gelbliche Platten, beginnende Zers. bei ca.  $190^\circ$ , F.  $221-222^\circ$ . — Daraus mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das saure Sulfat des 9-Nitroanthranlyl-10-pyridiniums,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , gelbes Pulver aus h. W., schm. nicht unter  $300^\circ$ , wl. in W. oder A., gibt mit verd.  $\text{NaOH}$  dunkelroten Nd., mit Anilin rote Lsg. Dichromat,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Aus W. orangefarbene Blättchen. Chlorid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , goldgelbe Blättchen. Nitrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , goldgelbe Platten. Pikrat,  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_5$ , gelbe Nadeln aus W., F.  $261-263^\circ$ . — 9-Oxyanthranlyl-10-pyridiniumbromid (I) oder Anthranlylpyridiniumbromid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ONBr}$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Aus Bromanthron in Chlf. und Pyridin bei  $0^\circ$  (2 Stdn.) oder besser ohne Chlf. auf dem Wasserbad (15 Min.). Gelbliche Nadeln aus A. + Ä., F.  $185-188^\circ$  (starke Zers.), ll. in h., wl. in k. W. oder A. Langes Kochen in W. liefert Anthrachinon,  $\text{NaNO}_2$  oder Na-Acetat hydrolysieren die wss. Lsg., während  $\text{NH}_3$  und  $\text{NaOH}$  tiefrote



Färbungen ergeben; ebenso entsteht starke Färbung mit h. Anilin. *Nitrat*,  $C_{10}H_7O_4N_3$ . Aus dem Bromid mit  $AgNO_3$ , weniger l. als ersteres.

Darst. von 9,10-Dichloranthracen. Zu techn. ca. 95%ig. Anthracen (90 g) in 650 ccm  $CCl_4$  werden 135 ccm  $SO_2Cl_2$  gegeben und die Flasche mit einem  $CaCl_2$ -Rohr verschlossen. Bald beginnt Gasentw., nach ca. 4 Stdn. ist bei gewöhnlicher Temp. alles Anthracen in Lsg. gegangen. Nach weiterem 24-std. Stehen wieder Gasentw. und Dichloranthracen kristallisiert aus. Aus  $CCl_4$ , F. 209°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2059–69. Okt. [24/7.] 1922. London, Sir John Cass Techn. Inst.)

BEHRLE.

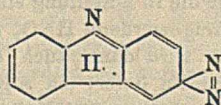
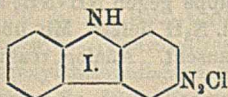
Yasuhiko Asahina und Atsusi Fujita, *Über Furylälthylamin. Furylglycid-*

O

*säureäthylester*,  $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8O \cdot \overset{O}{\underset{||}{C}} \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$ , nach dem Verf. von CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 702; C. 1905. I. 801) aus Furfurol, Monochloressigester und Na in k. Ae., Kp. 114–117°, D.<sup>20</sup> 1,1762,  $n_D^{20} = 1,50595$ . — *Furyl-acetaldoxim*,  $C_6H_7O_2N = C_4H_5O \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$ , aus dem vorigen nach Verseifen durch Einw. des K-Salzes auf Hydroxylaminchlorhydrat nach ROSENMUND und DORNSAFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1734; C. 1920. I. 9), hellgelbe, ziemlich dicke, stark süße Fl., Kp. 90–92° (*Antiform*), erstarrt bei Stehen allmählich kristallin., endlich zur *Synform*, F. 64°, nur  $\frac{1}{2}$  so süß wie jene. — *Furylälthylamin*,  $C_6H_9ON = C_4H_8O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , aus dem vorigen mit 3%ig. Na-Amalgam und Essigsäure in  $CH_3OH$ -Lsg., stark aminartig riechende, farblose Fl., Kp.<sub>762</sub> 155°, D.<sup>20</sup> 1,0080,  $n_D^{21} = 1,47994$ . Zieht an Luft begierig  $CO_2$  an unter Umwandlung in das *Carbaminat*,  $(C_6H_9ON)_2CO_2$ , F. 87°. *Benzoat*, F. 81 (vgl. WINDAUS und DALMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2304; C. 1921. I. 287). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 490. 3–4. Dezember.)

SPIEGEL.

Gilbert T. Morgan und Hugh Norman Read, *Die Diazoreaktion in der Carbazolgruppe. Carbazol-3-diazoimin und -3-diazoniumsalze*. Vf. haben das von RUFF u. STEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1668; C. 1901. II. 351) nur in Lsg. erhaltene *Carbazol-3-diazoniumchlorid* (I) isoliert, es fällt durch seine relativ große Beständigkeit und seine ausgesprochen gelbe Farbe auf, welche es mit den ähnlich konstituierten Diazoniumsalzen des p-Aminödiphenylamins teilt. Und wie die letzteren ein intramolekulares Diazoimin (zuerst erhalten von IKUTA, LIEBIGS Ann. 243. 282) geben, so geht auch I. unter Abspaltung von HCl in ein *Carbazol-3-diazoimin* über, dem wahrscheinlich die chinoide Formel II. zukommt. *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumchlorid* liefert dagegen kein Diazoimin.



Versuche. *Carbazol-3-diazoniumchlorid*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot Cl \cdot 2H_2O$  (I). Durch Diazotieren einer Paste von 3-Aminocarbazolhydrochlorid bei 8°. Gelbe Nadeln aus w. W., zers. sich bei 102°. Die wasserfreie Verb. ist orange-gelb und zers. sich bei 153°. Lichtempfindlich. *AuCl<sub>3</sub>-Doppelsalz*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot AuCl_4$ , gelb. — *N-Nitrosocarbazol*,  $C_{12}H_8ON_2$ , wird als Nebenprod. bei der Diazotierung erhalten. Goldgelbe Nadeln, F. 82°. — *Carbazol-3-diazoimin*,  $C_{12}H_7N_2$  (II). Aus dem Diazoniumchlorid mit konz.  $NH_3$  bei 0°. Orangerote Nadeln, nicht umkristallisierbar. Explodiert durch Reiben oder Stoß, sowie durch schnelles Erhitzen bei 95°, bei langsamem Erhitzen wird es dunkel, schm. noch nicht bei 300°. Äußerst lichtempfindlich. Wird mit HCl wieder in das Diazoniumchlorid übergeführt. Addiert Phenole und Amine, die Prodd. sind ident. mit den betreffenden Azoverbb. aus dem Diazoniumchlorid. — *Carbazol-3-azo-β-naphthol*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$ . Aus äquivalenten



Mengen Diazoinin u.  $\beta$ -Naphthol in A. Rotviolette Nadeln aus Eg., F. 277—278° (Zers.). — *Carbazol-3-azoresorcin*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)_2$ . Violette Verb. aus Eg. + W., F. 265—270°. — *Carbazol-3-azo- $\beta$ -naphthylamin*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6NH_2$ . Rotbraune Nadeln aus A., F. 260—263°. — *Carbazol-3-diazoniumcyanid*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot CN$ . Aus Diazoniumchlorid und KCN in sodaalkal. oder auch saurer Lsg. Rotbrauner Nd., aus 50%ig. A. ziegelrote Nadeln, zers. sich bei 155—160°. Kuppelt sehr langsam, ist wahrscheinlich die anti-Form. — *Carbazol-3-diazoniumnitroprussid*,  $(C_{12}H_8N \cdot N_2)_2 \cdot Fe(CN)_5 \cdot NO$ . Hellgelber Nd., zers. sich explosiv bei 160°. — *Carbazol-3-azomid*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2$ . Aus Diazoniumchlorid und Na-Azid in wss. Lsg. Weißer Nd. Platten aus Ä., A. oder Lg., F. 176—177° (Zers.). Zers. sich heftig mit konz.  $H_2SO_4$ . Lichtempfindlich. — *Carbazol-3-azoacetessigsäureäthylester*,  $C_{12}H_8N \cdot N_2 \cdot C(CO_2C_2H_5) : C(OH) \cdot CH_3$ . Aus Diazoniumchlorid u. Acetessigester in A. bei Ggw. von Na-Acetat. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 193°. — *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumchlorid*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot Cl$ . Äthylcarbazol wird mit 43,4%ig.  $HNO_3$  in Bzl. bei 0° nitrirt (modifiziert nach D. R. P. 294016; C. 1916. II. 619). — *3-Nitro-N-äthylcarbazol*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5)(NO_2)$ , gelbe Nadeln aus A., F. 126° (vgl. D. R. P. 259504; C. 1913. I. 1742). Dieses wird mit Sn u. HCl + Eg. reduziert, das *3-Amino-N-äthylcarbazolhydrochlorid*,  $C_{12}H_{15}N_2Cl$ , wird bei 15—20° diazotiert zum *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumchlorid*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot Cl$ ,  $2H_2O$ , goldgelbe Nadeln aus W. von 18°. Aus A. + Ä. wird es wasserfrei in kanariengelben Nadeln erhalten, die sich bei 149—150° zers. Nicht lichtempfindlich. — *AuCl<sub>3</sub>-Doppelsalz*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot AuCl_4$ , hellgelb. — *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumdichromat*,  $[C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2]_2Cr_2O_7$ . Aus dem Diazoniumchlorid und Alkalidichromat in wss. Lsg. Gelbe Prismen. — *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumcyanid*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot CN$ . Rote Nadeln aus A., zers. sich bei 148—155°. — *N-Äthylcarbazol-3-diazoniumnitroprussid*,  $[C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2]_2Fe(CN)_5NO$ . Gelbe mkr. Nadeln. — *N-Äthylcarbazol-3-azoacetessigsäureäthylester*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot C(CO_2C_2H_5) : C(OH) \cdot CH_3$ . Goldgelbe Nadeln aus A., F. 125°. — Bei der Einw. von konz.  $NH_3$  auf das Diazoniumchlorid wird die Hälfte des Diazostickstoffs frei, das Prod. der Rk. bildet aus Bzl. + PAe. eine hellbraune Substanz, die bei 150—155° verkohlt. Sie hat die Zus.  $C_{25}H_{44}ON_4$  und ist wahrscheinlich ein *Diazoxyd*,  $C_{12}H_7N(C_2H_5) \cdot N_2 \cdot O \cdot C_{12}H_7N(C_2H_5)$ . (Journ. Chem. Soc. London 121. 2709—17. Dez. [6]11.] 1922. Univ. of Birmingham. Edgbaston.) LB.

**Michele Giua**, *Einwirkung einiger Hydrazine und des Pyridins auf 1,3,4,6-Bromtrinitrobenzol*. (Vgl. GIUA und ANGELETTI, Gazz. chim. ital. 52. I. 316; C. 1923. I. 748.) Bei Einw. von 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1,3,4,6-Bromtrinitrobenzol wird nur die in 3-Stellung stehende  $NO_2$  Gruppe gegen  $NH \cdot NH_2$  ausgetauscht, während die freigewordene  $HNO_2$  mit dem 2. Mol.  $N_3H$  liefert. Mit überschüssigem Hydrazinhydrat wird dann auch das Br ausgetauscht. Analog reagieren andere Hydrazine. Pyridin liefert ein Additionsprod.

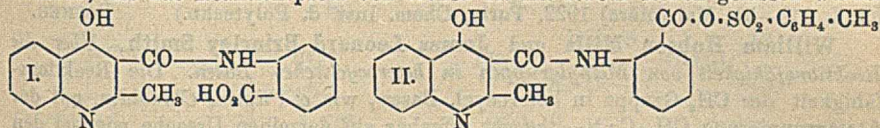
Versuche. — *5-Brom-2,4-dinitrophenylhydrazin*,  $C_6H_3O_4N_4Br$ . Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder Toluol, F. 203—204°, l. in h. Eg., wl. in A. u. Ä. Alkali färbt die alkoh. Lsg. dunkelrot,  $H_2SO_4$  färbt gelb. (Daneben entsteht das schon bekannte *Dinitrodihydrazinobenzol*, das in Bzl. und Toluol unl. ist.) Liefert mit Eg. in sd. A. — *5-Brom-2,4-dinitroacetylphenylhydrazin*,  $C_8H_7O_5N_4Br$ . Orange gelbe Prismen aus A., F. 188—189° zu einer rötlichen Fl., l. in A., Bzl., Chlf. Alkali färbt dunkelrot. — *5-Brom-2,4-dinitrohydrazobenzol*,  $C_{12}H_9O_4N_4Br$ . Mit Phenylhydrazin. Orange gelbe Blättchen aus A., F. 154—155°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. Alkali färbt rotbraun. — *5-Brom-2,4-dinitromethylhydrazobenzol*,  $C_{13}H_{11}O_4N_4Br$ . Mit a. Methylphenylhydrazin. Rote Prismen aus A., F. 138—139°, l. in A., Bzl., Chlf. Alkali färbt dunkelrot. — *Trinitrophenylpyridiniumbromid*,  $C_{11}H_7O_4N_5Br$ . Goldgelbe Blättchen aus Eg., swl. in A., Ä., Bzl., Chlf. Alkali färbt dunkelrot. (Gazz. chim. ital. 52. I. 346—49. Mai [März] 1922. Turin, Chem. Inst. d. Polytechn.) POSNER.



**C. Gastaldi**, *Mitteilungen über das 2,4-Diphenylpyridin*. Im Anschluß an die frühere Arbeit (Gazz. chim. ital. 52. I. 169; C. 1922. III. 778) Darst. und Eigenschaften des 2,4-Diphenylpyridins,  $C_{17}H_{13}N$ . Tafeln aus Lg., F. 69°, unl. in W., sl. in A., Ä., Bzl. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert blau. — *Chlorhydrat*,  $C_{17}H_{13}N, HCl$ . Nadeln, beim Erhitzen Zers., von W. zerlegt. — *Chloroplatinat*,  $(C_{17}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ . Orangefelbe Nadeln aus A. + konz. HCl, F. 238° (Zers.), unl. in A. und W. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{13}N, C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Tafeln aus A., F. 187° (Zers.). — *Jodmethylat*,  $C_{17}H_{13}N, CH_3J$ . Gelbe Nadeln aus W., F. 210° (Zers.), farblos l. in W. (Gazz. chim. ital. 52. I. 305—7. Mai [März] 1922. Turin, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**Gustav Heller und Herbert Grundmann**, *Über die Konstitution der Dihydrodi-[acetylanthranilsäure]*. Die so von ANSCHÜTZ u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3473; C. 1902. II. 1314) benannte Verb. ist als Oxychinaldincarbonanthranilsäure (I.) aufzufassen, da sie mit Eg. + HCl im Rohr bei 130—140° glatt unter B. von  $\gamma$ -Oxychinaldin gespalten wird. Das Verh. stimmt auch sonst mit der Formel überein. I. wurde gelegentlich der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Benzol-, bezw. p-Toluolsulfonylanthranilsäure unter Abspaltung der Sulfosäurereste erhalten, als das Reaktionsprod. von Konst. II. mit NaOH stehen gelassen wurde.



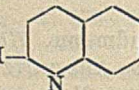
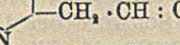
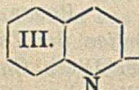
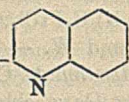
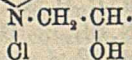
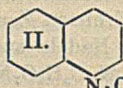
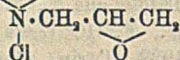
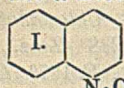
*Gemischtes Anhydrid des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$  [carbonsäure-o-carboxyanilids] und Toluol-p-sulfosäure*,  $C_{25}H_{23}O_6N_2S$  (II.), aus p-Toluolsulfonylanthranilsäure mit sd. Essigsäureanhydrid in  $\frac{1}{2}$  Stde. (Grünfärbung). Letzteres zum Teil im Vakuum abdest. Nach einiger Zeit gebildeter Nd. aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Schwach gelbliche Krystalle, in h. Aceton wl., noch schwerer in Chlf., Bzl. u. Lg. F. 214—215° unter lebhafter Gasentw. Unl. in h.  $Na_2CO_3$ -Lsg. Daraus  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -[carbonsäure-o-carboxyanilid] (I.) (vgl. oben), wird von h. verd. NaOH nicht verändert, auch nicht von Zn und h. Eg. + HCl.  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. oxydiert, im Filtrat ein Teil unverändert. Cu-Salz hellgrün (nach ANSCHÜTZ und SCHMIDT dunkelsamtgrün). — *Verb.*  $C_{25}H_{23}O_6N_2S$ , in der Essigsäureanhydridmutterlauge bei Darst. von II. Aus Essigsäureanhydrid feine Nadeln, F. 133,5°, ll. in W., A., Chlf., Aceton, wl. in Bzl. und Ä. Mit verd. NaOH Geruch nach Essigsäureanhydrid, gelbliche Lsg. Beim Ansäuern amorph, nach einigen Tagen krystallin. Verb., ll. in A., Bzl., Chlf. und Essigester, wl. in W., F. 159—160° unter geringer Gasentw. — [*Benzolsulfonylanthranilsäure*]-essigsäureanhydrid,  $C_{15}H_{13}O_5NS$ , aus Benzolsulfonylanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid bei kurzem Kochen. Aus anhydridhaltigem Eg. feine Nadeln, F. 157—158°, im allgemeinen ll. Soda greift nicht an, NaOH löst leicht, beim Ansäuern Benzosulfonylanthranilsäure. Bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Grünfärbung, jedoch keine B. krystallisierter Verb., beim Lösen in Alkali, dann Ansäuern Nd. von I. — *Anthranilsäure-p-toluolsulfonat*,  $C_{14}H_{11}O_5NS$ , bei mehrstd. Erhitzen von p-Toluolsulfonylanthranilsäure mit Eg. und konz. HCl im Rohr auf 140° und widerholtem Eindampfen in Ggw. von etwas W. Aus Eg. feine Nadeln, F. 218° unter lebhafter Gasentw., in  $Na_2CO_3$  und HCl ll. — *Anthranilsäurebenzolsulfonat*, F. 230° unter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 200—205. 10/1. 1923. [23/11. 1922.] Leipzig, Lab. f. angew. Chem. u. Pharmaz. d. Univ.)

BENARY.

**M. Gua**, *Über einen neuen roten Farbstoff aus Chinolin*. Vf. hat beim Erhitzen von Chinolin mit Epichlorhydrin (100%) und dann mit ca. 15%<sub>ig</sub> KOH einen roten Farbstoff erhalten. Er nimmt an, daß zuerst Addition des Epichlorhydrins



an Chinolin (I.), dann Rk. mit einem 2. Mol. Chinolin (II.) und schließlich W.-Abspaltung und Umlagerung (III.) stattfindet, doch waren die erhaltene Substanz und ihre Salze nicht sehr rein und meist amorph. Derselbe Farbstoff entsteht auch mit  $\alpha$ -Dichlorhydrin.



Versuche. Farbstoff  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (III.?). Rotbraunes Pulver, das am Licht hellgelb wird. Erweicht bei  $193^\circ$ , bei  $220^\circ$  geschm., l. in A. u. Eg., unl. in Ä., weinrot l. in Mineralsäuren.

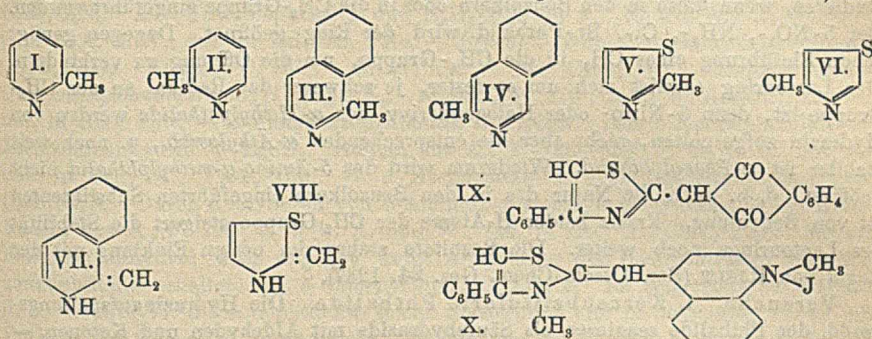
— *Pikrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Rote Krystalle aus A., F.  $194$ – $195^\circ$ . — *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Grün l. in konz. HCl. — *Chloroaurat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ,  $\text{HAuCl}_4$ . Goldgelbes, krystallin. Pulver aus A. — *Nitrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ . Gelbes Pulver. Der Farbstoff addiert Br zu einem hochschm. Bromid. (Gazz. chim. ital. 52. I. 349–51. Mai [März] 1922. Turin, Chem. Inst. d. Polytechn.) POSNER.

William Hobson Mills und James Leonard Brierley Smith, *Über die Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen in heterocyclischen Basen*. Die Reaktionsfähigkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in heterocycl. Basen, wie  $\alpha$ -Picolin, Chinaldin, mit der Atomgruppierung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}$  — beruht offenbar auf derselben Ursache wie bei den Methylketonen ( $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{O}$ ), Nitromethan ( $\text{CH}_3 \cdot \text{N} = \text{O}$ ), Phenylacetonitril ( $-\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{N}$ ) usw.

Die  $\text{CH}_3$ -, bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppe sitzt an einem mehrwertigen Element, das seinerseits doppelt oder dreifach an ein stark „negatives“ Element gebunden ist (vgl. HENRICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 668; C. 99. I. 922; VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4145; C. 1903. I. 278.) Von den beiden theoret. denkbaren Formen I. und II. des  $\alpha$ -Picolins müßte daher I. eine reaktionsfähige, II. eine nicht reaktionsfähige  $\text{CH}_3$ -Gruppe enthalten, jedoch sind dieselben wegen der Schnelligkeit des Bindungswechsels im Pyridinkern nicht realisierbar. Beim *Isochinolin* ist jedoch die Beweglichkeit der Bindungen mehr oder weniger aufgehoben; denn jeder der beiden Ringe hat das Bestreben, seinen aromat. Charakter zu wahren. Das *1-Methylisochinolin* (III.) müßte sich demnach vom *3-Methylisochinolin* (IV.) hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe unterscheiden, und Vff. fand auch, daß dies weitgehend der Fall ist; die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in IV. geht keinerlei Kondensation ein, selbst dann nicht, wenn vorher  $\text{CH}_3\text{J}$  addiert wird, obwohl die Reaktionsfähigkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in den quaternären Salzen sonst noch gesteigert ist (KAUFMANN u. VALLETTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1736; C. 1912. II. 358). — Die Festlegung der Bindungen wird auch erreicht, wenn im Pyridin eine ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )-Gruppe durch S ersetzt wird, wodurch man zur Thiazolgruppe gelangt. Für *2-Methylthiazol* (V.) und *4-Methylthiazol* (VI.) (aus präparativen Gründen wurden die Monophenylderiv. untersucht) stellten Vff. denselben Unterschied fest wie in der Isochinolinreihe, große Reaktionsfähigkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in V., völlige Indifferenz in VI. — Vff. halten noch eine andere Erklärung dieser Erscheinungen für beachtenswert, nämlich das Auftreten tautomerer (den Keto-Enol-Desmotropen analoger) Formen bei den Basen mit reaktionsfähiger  $\text{CH}_3$ -Gruppe. In der Tat lassen sich von III. und V. zwanglos die tautomeren Formen VII. u. VIII. ableiten, ohne daß z. B. der Benzolkern in VII. seinen aromat. Charakter einbüßt, während das Gleiche mit IV. u. VI. nur unter der Annahme ganz unwahrscheinlicher Bindungswechsel vorgenommen werden kann.



Versuche. *1-Styrylisochinolin*,  $C_{17}H_{13}N$ . Aus gleichen Molekülen 1-Methylisochinolin (III.) (dargestellt nach PICTET und GAMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2384; C. 1910. II. 1479) und Benzaldehyd bei Ggw. von wenig  $ZnCl_2$ -Verb. der Base (Rohr,  $100^\circ$ , 20 Stdn.). Nadeln aus A., F.  $111^\circ$ . — *1-Methylisochinolinmethyljodid*,  $C_{11}H_{13}NJ$ . Aus den Komponenten im Rohr ( $60^\circ$ , 6 Stdn.) oder bei Zimmer-temp. in 24 Stdn. Nadeln aus A., F.  $207,5^\circ$ , wl. in k., ll. in h. W. und A. — *1-p-Dimethylaminostyrylisochinolinmethyljodid*,  $C_{30}H_{21}N_2J$ . Aus der vorigen Verb. und p-Dimethylaminobenzaldehyd in sd. A. + Piperidin. Hellrote Nadeln mit bläulichem Reflex aus  $CH_3OH$ , F.  $257^\circ$  (Zers.). Die orangefarbige Lsg. wird durch Säuren entfärbt, Alkali stellt die Färbung wieder her. Ist ein schwacher Sensibilisator. — 1-Methylisochinolinmethyljodid kondensiert sich ebenfalls mit Nitrosodimethylanilin, ferner gibt es mit Chinolinmethyljodid in alkoh. Lsg. (mit Soda) die Isoeyaninrk. — *3-Methylisochinolin* (IV.) (Darst. vgl. GABRIEL und NEUNANN, Ber.

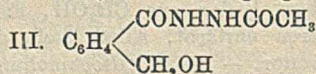
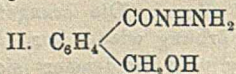
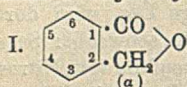


Dtsch. Chem. Ges. 25. 3563) reagiert mit Benzaldehyd u.  $ZnCl_2$  (Rohr,  $100^\circ$ , 44 Stdn.) nicht. — *3-Methylisochinolinmethyljodid*,  $C_{11}H_{13}NJ$ , wird aus den Komponenten im Rohr ( $50^\circ$ , 4 Stdn.) erhalten. Goldgelbe Nadeln aus A., F.  $219^\circ$ , ll. in h. W., A. Kondensiert sich nicht mit p-Dimethylaminobenzaldehyd oder Nitrosodimethylanilin, gibt auch keine Isoeyaninrk. — *4-Phenyl-2-styrylthiazol*,  $C_{17}H_{13}NS$ . Aus 4-Phenyl-2-methylthiazol (Darst. vgl. HANTZSCH, LIEBIGS Ann. 250. 269), Benzaldehyd und  $ZnCl_2$  (Rohr,  $100^\circ$ , 36 Stdn.), Nadeln aus A., F.  $131,5^\circ$ . — *4-Phenyl-2-thiazolylphthalonylmethan*,  $C_{18}H_{11}O_2NS$  (IX). Aus 4 g 4-Phenyl-2-methylthiazol, 3 g Phthalsäureanhydrid, 3 g  $ZnCl_2$  (Rohr,  $190^\circ$ , 6 Stdn.). Das Prod. wird in w. konz.  $H_2SO_4$  gel. und in W. gegossen. Erst aus Eg., dann aus A. umkrystallisieren. Hellbraune Nadeln, F.  $257^\circ$ , wl. in A., unl. in Ä. sowie in NaOH, färbt Seide aus alkoh. Lsg. hellgelb. — *4-Phenyl-2-methylthiazolmethyljodid*,  $C_{11}H_{13}NJS$ . Aus den Komponenten im Rohr ( $80^\circ$ , 24 Stdn.). Nadeln aus W., F.  $202^\circ$ , ll. in A. — *4-Phenyl-2-p-dimethylaminostyrylthiazolmethyljodid*,  $C_{30}H_{21}N_2JS$ . Aus der vorigen Verb. und p-Dimethylaminobenzaldehyd in sd. A. + Piperidin. Rubinrote Krystalle mit blaugrünem Metallglanz aus  $CH_3OH$ , F.  $243^\circ$  (Zers.). Die Orangefarbe der Lsgg. verschwindet mit Säuren und kehrt mit Alkali zurück. Ist ein Sensibilisator. — *4-Phenylthiazol-2-aldehyd-p-dimethylaminoanilmethyljodid*,  $C_{18}H_{20}N_2JS$ . Aus dem Jodmethylat und Nitrosodimethylanilin in sd. A. + Piperidin. Rote Krystalle mit grünem Metallglanz aus  $CH_3OH$ , F.  $228^\circ$  (Zers.). — *4-Phenyl-3-methyl-2-thiazolonyl-4-chinolinmethanmethyljodid*,  $C_{31}H_{19}N_2JS$  (X). Aus 4 g Jodmethylat, 7,2 g Chinolinmethyljodid, 0,71 g NaOH in 80 ccm sd. A. Rote Krystalle mit blaugrünem Metallglanz aus  $CH_3OH$ , F.  $240^\circ$  (Zers.). Die tieforangerote Lsg. verhält sich gegen Säure u. Alkali wie oben. Ist ein Sensibilisator. — *2-Phenyl-4-methylthiazol*, dargestellt nach HUBACHER (LIEBIGS Ann. 259. 236), Krystalle, F.  $29,5^\circ$ , Kp.  $282^\circ$ , reagiert nicht mit Benzaldehyd und  $ZnCl_2$  (Rohr,  $100^\circ$ , 96 Stdn.). Jodmethylat,  $C_{11}H_{13}NJS$ , aus



den Komponenten im Rohr (90°, 48 Stdn.). Schwachgelbe Prismen aus W., F. 192°, ll. in A. Reagiert nicht mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, Nitrosodimethylanilin oder Chinolinmethyljodid. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2724—37. Dez. [15/11.] 1922. Cambridge, Chem. Lab. d. Univ.)  
LINDENBAUM.

**J. Teppema**, Über die Öffnung des Lactonringes bei Derivaten des Phthalids durch Hydrazin. Daß der Lactonring des Phthalids (I) durch Hydrazin geöffnet wird, hat WEDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 766; C. 1900. I. 854) gezeigt, er erhielt o-Oxymethylbenzhydrazid (II). Vf. erkannte im Hydrazin ein geeignetes



Reagens, um den Einfluß von Substituenten auf die Festigkeit des Lactonringes zu studieren, wenn diese in den Benzolkern oder in die CH<sub>2</sub>-Gruppe eingeführt werden. Bei 5-NO<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>-, Cl-, Br-Phthalid wird der Ring geöffnet. Dagegen genügt schon Einführung eines CH<sub>3</sub> in die CH<sub>2</sub>-Gruppe, um die Öffnung zu verhindern. Der Lactonring erweist sich um so fester, je schwerer das Radikal an der CH<sub>2</sub>-Gruppe ist, denn 5-Nitro- oder Halogenderiv. des α-Methylphthalids werden von Hydrazin aufgespalten, nicht aber die entsprechenden α-Äthylverb., u. noch weit stabiler ist α-Phenylphthalid. Wiederum wird das 5-Amino-α-methylphthalid nicht geöffnet, d. h. auch die Natur des in den Benzolkern eingeführten Substituenten ist von Bedeutung. Ersatz beider H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe steigert die Stabilität des Lactonringes noch weiter. Die Resultate stehen im besten Einklang mit der Regel von HJELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1237).

Versuche. 1. Kernsubstituierte Phthalide. Die Hydrazinaufspaltungsprodd. der Phthalide reagieren als Säurehydrazide mit Aldehyden und Ketonen. — p-Methoxybenzal-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Aus Verb. II. (WEDEL) mit Anisaldehyd in A. Nadeln, F. 165°, wl. in W., Ä., ll. in w. A. In saurer Lsg. entsteht wieder Phthalid neben Anisalazin. — Aceton-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Mit Aceton. Blättchen, F. 148°. — Mit Acetophenon konnte kein Deriv. erhalten werden. — d-Mannose-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Mit d-Mannose in A. Neben einer sirupösen M. werden Nadeln erhalten, F. 106—109° aus A., ll. in W., w. A., unl. in Bzl., Ä. Wird von Benzaldehyd in d-Mannose u. Benzal-o-oxymethylbenzhydrazid gespalten. — d-Galaktose-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Mit d-Galaktose in A. Krystalle, F. 70—75°, die an der Luft sirupös werden, ll. in W. und h. A., wl. in Bzl., Ä. — d-Glucose-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Mit Glucose in A. Sirup, der im Vakuum pulverig, an der Luft wieder sirupös wird. Ll. in W., wird von Benzaldehyd zers. — N-Acetyl-o-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III). Aus II. mit Essigsäureanhydrid unter Kühlung. Blättchen aus A., F. 146°, ll. in A., w. W., unl. in Bzl., Ä. Reagiert nicht mehr mit Benzaldehyd. Mit sd. Essigsäureanhydrid erfolgt Spaltung in Phthalid und Diacetylhydrazin. — Ein Benzoylderiv. wurde nicht erhalten. — 5-Nitrophthalid, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Bildet sich fast ausschließlich aus Phthalid u. konz. HNO<sub>3</sub> in der Kälte. F. 143°. Ident. mit dem irrthümlich als 4-Verb. beschriebenen Prod. von HOENIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3447). — 5-Nitro-2-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Aus dem vorigen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in A. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 167—168°, l. in w. A., unl. in Bzl., Ä., ll. in h. W. — Aceton-5-nitro-2-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Nadeln, F. 165°, unl. in Aceton, Bzl., Ä., l. in h. A. — Benzal-5-nitro-2-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Blättchen aus A., F. 167°, l. in h. A., unl. in Bzl., Ä., W. Bildet sich auch in wss. Lsg., auch haftet der Hydrazinrest bedeutend fester als in der nicht nitrierten Verb. — N-Acetyl-5-nitro-2-oxymethylbenzhydrazid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Blättchen aus A., F. 171°, ll. in h. A., zl. in h. W., unl. in

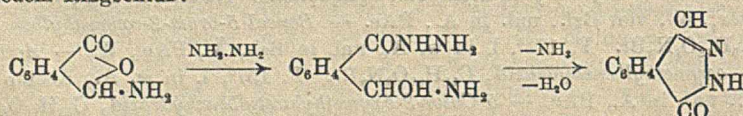


Bzl., Ä. Sd. Essigsäureanhydrid spaltet in 5-Nitrophthalid u. Diacetylhydrazin. — *5-Aminophthalid*,  $C_8H_7O_2N$ . Durch Red. von 5-Nitrophthalid mit alkoh.  $(NH_4)_2S$ . F. 178°. Wieder ident. mit dem 4(?)-Aminophthalid von HOENIG (l. c.). — Vf. hat die Konst. des Nitro- u. Aminophthalids wie folgt bewiesen. HOENIG erhielt durch Red. seines Nitrophthalids mit HJ u. P eine *Amino-o-toluylsäure*, für die er F. 153° angab. Vf. erhielt jedoch auf dieselbe Weise eine Säure vom F. 196°. Diese hat er nun synthetisiert. 4-Nitro-2-aminotoluol wurde diazotiert u. mit CuCN bei 70° in *4-Nitro-2-cyantoluol* übergeführt. Kp.<sub>18</sub> 174—175°, F. 105° aus A. Ident. mit der von LANDSBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2880; C. 99. I. 47) durch Nitrieren von o-Cyantoluol erhaltenen Verb. Red. mit Sn und HCl in A. lieferte *4-Amino-2-cyantoluol*, Kp.<sub>22</sub> 100—110°, Nadeln aus PAe., F. 88°. Mit rauchender HCl im Rohr auf 100° erhitzt, ging es in *4-Amino-o-toluylsäure* über, F. 196° aus W., ident. mit der Säure aus Nitrophthalid. — *5-Amino-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_8H_{11}O_3N_3$ . Aus 5-Aminophthalid und  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. Nadeln aus A., F. 147°, l. in h. A. u. W., unl. in Bzl., Ä., PAe. — *Benzal-5-amino-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{15}H_{15}N_3O_3$ . Nadeln, F. 161°, l. in A., unl. in Bzl., Chlf., W. — *Aceton-5-amino-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{11}H_{15}O_3N_3$ . Nadeln, F. 170°, l. in w. Aceton, A., W., unl. in Bzl., Chlf. — *5-Acetylaminophthalid*,  $C_{10}H_9O_3N$ . Aus 5-Aminophthalid, sd. Essigsäureanhydrid +  $H_2SO_4$ . Nadeln aus A., F. 222—223°, l. in w. W. und A., unl. in Bzl., Ä., PAe., Chlf. — *5-Acetylmino-2-oxymethylacetylbenzhydrazid*,  $C_{15}H_{15}O_4N_5$ . Durch Acetylieren von 5-Amino-2-oxymethylbenzhydrazid in der Kälte. Nadeln aus A., F. 195°, l. in w. A. und W., unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe. Mit sd. Essigsäureanhydrid wird dagegen unter Abspaltung des Hydrazinrestes 5-Acetylaminophthalid erhalten. — *5-Chlorphthalid*,  $C_8H_5O_2Cl$ . Im Gegensatz zu HOENIG (l. c.) konnte Vf. 5-Aminophthalid leicht diazotieren und in bekannter Weise mit CuCl in das Chlorderiv. umwandeln. Nadeln aus A., F. 110°, l. in viel h. W., ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., unl. in Ä., PAe. — *5-Bromphthalid*,  $C_8H_5O_2Br$ , F. 98°. — *5-Chlor-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_8H_9O_3N_2Cl$ . Aus 5-Chlorphthalid u.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. Nadeln, F. 139°, l. in w. A., Essigäther, W., Bzl., unl. in Ä., PAe. — *Benzal-5-chlor-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$ . Nadeln aus A., F. 165—166°, l. in w. A., unl. in W., Bzl., Ä., PAe. — *Aceton-5-chlor-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$ . Nadeln aus A., F. 153°, ll. in A., w. Aceton, W., Bzl., unl. in Ä., PAe. — *5-Brom-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_8H_9O_3N_2Br$ . Nadeln, F. 152°, l. in w. A., Essigäther, W., viel Bzl., unl. in A., PAe. — *Benzal-5-brom-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$ . F. 171°, l. in w. A., unl. in Bzl., Ä., PAe., W. — *Aceton-5-brom-2-oxymethylbenzhydrazid*,  $C_{11}H_{13}O_3N_2Br$ . F. 157°, l. in w. A., Aceton, W., viel Bzl., unl. in Ä., PAe. — *5-Chlor-2-oxymethylacetylbenzhydrazid*,  $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$ . Durch Acetylieren unter Kühlung. Nadeln aus A., F. 160°, ll. in A., l. in h. W., unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe. — *5-Brom-2-oxymethylacetylbenzhydrazid*,  $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ . F. 153°, l. wie die Cl-Verb.

2.  $\alpha$ -Monoalkyl- und monoarylphtalide.  $\alpha$ -*Methylphthalid*, dargestellt nach SIMONIS, MARBEN u. MERMOD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3981; C. 1906. I. 230). D.<sub>15</sub> 1,1601, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5450, F. 7°. Wird von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. selbst bei 200° nicht angegriffen. — *5-Nitro- $\alpha$ -methylphthalid*,  $C_9H_7O_4N$ . Durch Nitrieren des vorigen mit konz. HNO<sub>3</sub> unter Kühlung. F. 104° (vgl. GIEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2542). — *5-Nitro-2-äthylolbenzhydrazid*,  $C_9H_{11}O_4N_2$ . Aus dem vorigen mit  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. Nadeln, F. 120°, ll. in A. u. w. W., unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe. — *Aceton-5-nitro-2-äthylolbenzhydrazid*,  $C_{13}H_{15}O_4N_2$ . Nadeln, F. 127°, ll. in A., Aceton, w. Bzl., Chlf., W., unl. in PAe. Wird schon von sd. A. langsam in Nitromethylphthalid zurückverwandelt. — Ein Benzalderiv. ließ sich nicht erhalten, sondern unter Rückbildung von Nitromethylphthalid wurde der Hydrazinrest als Benzalhydrazin abgespalten. Die Stabilität des Lactonringes nimmt demnach zu in



der Reihenfolge 5-Nitrophthalid, Phthalid, 5-Nitro- $\alpha$ -methylphthalid,  $\alpha$ -Methylphthalid. — 5-Nitro-2-äthylolacetylbenzhydrazid,  $C_{11}H_{13}O_5N_3$ . Durch Acetylieren unter Kühlung. F. 126° aus A., l. in h. A., Aceton, W., unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe. Mit sd. Essigsäureanhydrid entstehen wieder Nitromethylphthalid und Diacetylhydrazin. — 5-Amino- $\alpha$ -methylphthalid,  $C_9H_9O_2N$ . Durch Red. der Nitroverb. mit alkoh.  $(NH_4)_2S$ . Nadeln aus h. W., F. 126–127° (vgl. GIEBE, l. c.). Wird von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. selbst bei 130° im Rohr nicht verändert. — 5-Chlor- $\alpha$ -methylphthalid,  $C_9H_7O_2Cl$ . Aus diazotiertem Aminomethylphthalid nach SANDMEYER. F. 45° aus verd. A., ll. in A., Aceton, Bzl., Ä., PAe., unl. in k. W. — 5-Brom- $\alpha$ -methylphthalid,  $C_9H_7O_2Br$ . Nadeln, F. 59°, l. wie die Chlorverb. — 5-Chlor-2-äthylolbenzhydrazid,  $C_9H_{11}O_2N_2Cl$ . Aus Chlormethylphthalid und  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. Nadeln; F. 108°, l. in w. W., A., Essigäther, Bzl., unl. in Ä., PAe. — 5-Brom-2-äthylolbenzhydrazid,  $C_9H_{11}O_2N_2Br$ . Nadeln, F. 119°, l. wie die Chlorverb. — Aceton-5-chlor-2-äthylolbenzhydrazid,  $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$ . Nadeln, F. 119°, ll. in A., Aceton, w. W., w. Bzl., unl. in Ä., PAe. — Aceton-5-brom-2-äthylolbenzhydrazid,  $C_{12}H_{15}O_2N_2Br$ . Nadeln, F. 135°, l. wie die vorige Verb. — Mit Benzaldehyd wurden Chlor-, bezw. Brommethylphthalid zurückgebildet, ebenso mit sd. Essigsäureanhydrid. —  $\alpha$ -Äthylphthalid (dargestellt nach MERMOD und SIMONIS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 982; C. 1908. I. 1695) wird von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. ebenfalls nicht angegriffen. — 5-Nitro- $\alpha$ -äthylphthalid,  $C_{10}H_9O_4N$ , durch Nitrieren von  $\alpha$ -Äthylphthalid mit konz.  $HNO_3$ . F. 62° (vgl. GOTTLIEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 961; C. 99. I. 1030). — 5-Amino- $\alpha$ -äthylphthalid,  $C_{10}H_{11}O_2N$ . Durch Red. der  $NO_2$ -Verb. mit alkoh.  $(NH_4)_2S$ . Nadeln aus verd. A., F. 140°, ll. in A., Aceton, Bzl., Ä., viel h. W., unl. in PAe. — 5-Chlor- $\alpha$ -äthylphthalid,  $C_{10}H_9O_2Cl$ . Aus diazotierter  $NH_2$ -Verb. nach SANDMEYER. Nadeln aus verd. A., F. 54°, ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., Ä., viel h. W., unl. in PAe. — 5-Brom- $\alpha$ -äthylphthalid,  $C_{10}H_9O_2Br$ . F. 63° aus verd. A., l. wie die Cl-Verb. Keines der Derivv. des  $\alpha$ -Äthylphthalids wurde von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. angegriffen, ebensowenig wie  $\alpha$ -Phenylphthalid (dargestellt nach v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1612). —  $\alpha$ -Aminophthalid,  $C_8H_7O_2N$  (dargestellt nach RACINE, LIEBIGS Ann. 239. 90), gibt mit  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. 1-Keto-1,2-dihydro-2,3-benzdiazin,  $C_8H_6ON_2$ , Nadeln, F. 183°, schon erhalten von LIEBERMANN und BISTRYOKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 535). Zunächst wird der Lactonring geöffnet, dann erfolgt von neuem Ringschluß:



Dieselbe Verb. wird auch durch Einw. von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  auf  $\alpha$ -Bromphthalid und Diphthalidäther erhalten.

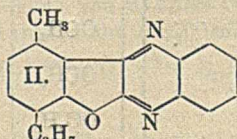
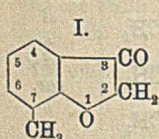
3.  $\alpha$ -Dialkyl- und diarylphthalide.  $\alpha$ -Dimethyl- und  $\alpha$ -Diäthylphthalid (dargestellt nach BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 735; C. 1904. I. 1078) werden selbst bei 150° von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  in A. nicht verändert. Ebenso negativ verliefen die Verss. mit 5-Nitro- $\alpha$ -dimethylphthalid und 5-Nitro- $\alpha$ -diäthylphthalid. Hier hat also selbst die  $NO_2$ -Gruppe keinen lockernden Einfluß auf die Festigkeit des Lactonringes. — 5-Amino- $\alpha$ -dimethylphthalid,  $C_{10}H_{11}O_2N$ . Durch Red. der  $NO_2$ -Verb. mit Fe-Pulver in Eg. u. Ausfällen mit W. Nadeln aus A., F. 115°, ll. in A., Ä., Bzl., Aceton. — 4,6-Dibrom-5-amino- $\alpha$ -dimethylphthalid,  $C_{10}H_9O_2NBr_2$ . Durch Bromieren der vorigen Verb. in verd. HCl-Lsg. mit Bromw. Nadeln aus A., F. 138°, sl. in Ä., Bzl., Aceton, l. in A. — 5-Amino- $\alpha$ -diäthylphthalid,  $C_{12}H_{13}O_2N$ . Nadeln aus A., F. 165°. — 4,6-Dibrom-5-amino- $\alpha$ -diäthylphthalid,  $C_{12}H_{11}O_2NBr_2$ . Blättchen aus A., F. 93°. — Die Aminodialkylphthalide und ihre Dibromverb. wurden ebenfalls von



$N_2H_4 \cdot H_2O$  nicht angegriffen. Ebenso negativ war der Vers. mit  $\alpha$ -Diphenylphthalid, selbst bei 200° unter Druck. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 30—68. 15/1. 1923. [14/10. 1922.] Leiden, Organ. Lab. d. Univ.)  
LINDENBAUM.

**Georg Barkan**, Über die Löslichkeit harnsaurer Salze. Die Löslichkeit frisch gefällten, amorph-gelatinösen primären Na-Urates beträgt bei 18° im Mittel 2,03 g =  $9,8 \times 10^{-3}$  Mol. pro Liter. Beim Lagern u. bei längerer Berührung mit dem Lösungsm. nimmt die Löslichkeit ab und nähert sich dem erheblich niedrigeren Wert für die krystallin. Form. (Ztschr. f. Biologie 76. 257—66. 5/11. [3/4.] 1922. München, Physiol. Univ.-Inst.)  
ARON.

**Efiso Mameli**, Synthesen in der Benzofurangruppe. 7-Methylcumaranon-3 und 4-Methyl-7-isopropylcumaranon-3. I. Mitteilung. Vf. hat früher (Sep. vom Vf.; C. 1914. I. 139) vergeblich versucht, von der o-Kresoyessigsäure,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ , durch Ringschluß zu einem Chromanon zu gelangen. Mit Hilfe von  $PCl_5$  in Bzl. und dann von  $AlCl_3$  gelang es jetzt, die Kresoyessigsäure und die Thymoxyessigsäure zum Ringschluß zu bringen, es entstand aber nicht der 6-gliedrige Chromanon-(Benzopyron)-ring, sondern der 5-gliedrige Cumaranon-(Benzofuran)-ring; die Seitenkette beteiligt sich also nicht am Ringschluß. Das 4-Methyl-7-isopropylcumaranon zeigt in seinem Verh. Verschiedenheiten gegenüber den anderen Cumaranon.



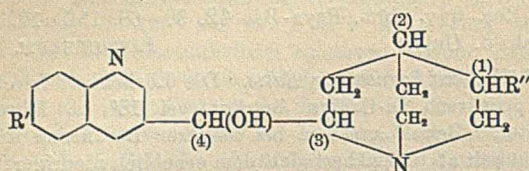
Versuche. 7-Methylcumaranon,  $C_9H_8O_2$  (I). Farblose Nadeln aus A., W. oder Bzl., F. 89—90°, ll. in Ä., wl. in k. W., unl. in verd. Alkali, nach längerer Zeit rote Lsg. unter Aufspaltung zu o-Kresotin-

säure,  $C_6H_3(CH_3)(OH)(COOH)$ . An der Luft verwandelt sich das Cumaranon in ein Öl. — Semicarbazon,  $C_{10}H_{12}O_2N_2$ . Nadeln aus A., F. 233—240° (220—225° Gelbfärbung, 233—235° Rotfärbung). — Azin,  $C_{18}H_{16}O_2N_2$ . Goldgelbes Krystallpulver aus Bzl. Über 205° zunehmende Dunkelfärbung, F. 223—224° zu einer schwarzen Fl., wl. in A., ll. in Bzl. — 4-Methyl-7-isopropylcumaranon-3,  $C_{12}H_{14}O_2$ . Aus Thymoxyessigsäure. Nadeln aus A., F. 60°, wird beim Aufbewahren ölig, l. in A., Ä., Eg., wl. in h. W., in NaOH allmählich unter Rotfärbung l., grünlich gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert mit  $KBrO$  Thymoxyessigsäure zurück. — Oxim,  $C_{12}H_{15}O_2N$ . Schuppen aus W., F. 155—156°, l. in Ä. u. Bzl. — Semicarbazon,  $C_{13}H_{17}O_2N_2$ ,  $H_2O$ . Krystalle aus W., F. 191°. — 2-Benzalverb.,  $C_{19}H_{18}O_2$ . Rötlichgelbe Nadeln aus A., F. 134°. — 2-Piperonalverb.,  $C_{30}H_{18}O_4$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 162°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert grün und färbt gelb. — 2-Isonitroso-4-methyl-7-isopropylcumaranon-3,  $C_{15}H_{18}O_3N$ . Mit Amylnitrit und HCl in Ä. Gelbe Nadeln, Prismen oder Tafeln aus Ä. oder Bzl., F. 164—165°, l. in W., A. und h. Bzl. Wird beim Kochen der orangefarbenen Lsg. in Alkali nicht verändert. — Acetylverb.,  $C_{14}H_{15}O_4N$ . Gelbliche Flocken aus A., F. 127°. — 4-Methyl-7-isopropylcumarandion-2,3,  $C_{12}H_{12}O_5$ . Aus dem Isonitrosocumaranon oder dessen Acetylverb. beim Kochen mit konz. HCl. Gelbe Nadeln aus A., F. 105—106°. Unverändert l. in Alkalien (rot) u. Soda (gelb). Liefert in alkal. Lsg. mit  $H_2O_2$  Thymol-o-carbonsäure. Das Cumarandion gibt mit o-Phenylendiaminchlorhydrat in sd. A. 5-Methyl-2-isopropylcumarophenazin,  $C_{18}H_{18}ON_2$  (II). Orangerote oder zuweilen gelbe Krystalle aus A., F. 217°, gelb l. in Säuren. (Gazz. chim. ital. 52. I. 322—37. Mai [März] 1922. Parma, Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

**Harold King** und **Albert Donald Palmer**, Die Spaltung von Tropasäure und die stereochemische Konfiguration der Cinchonaalkaloide. (Vgl. KING, Journ. Chem. Soc. London 115. 476; C. 1920. I. 80.) Dank den Arbeiten von RABE (LIEBIGS



Ann. 373. 89; C. 1910. I. 2103 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 828; C. 1922. I.



819) ist in den ersten zehn Chinaalkaloiden (s. nebenst. Formel) der folgenden Tabelle die räumliche Verteilung um die C-Atome (1) u. (2) als dieselbe und rechtsdrehend in der Allgemeinerk.

festgelegt, während sie um (3) für Cinchonin, Chinidin u. deren Hydroderivate wie für Äthylhydrocupreidin rechtsdrehend, für die übrigen linksdrehend ist. Vf. bestimmen jetzt die Konfiguration um C-Atom (4) an Hand des Einflusses des stereochem. Faktors auf die Löslichkeit der verschiedenen Kombinationen mit *d*- u. *l*-Tropasäure. Die Resultate gibt folgende Tabelle:

Alkaloid	R'	R''	wenigst l. Tropat
<i>d</i> -Cinchonin	H	·CH : CH <sub>2</sub>	—
<i>l</i> -Cinchonidin			<i>l</i>
<i>d</i> -Hydrocinchonin	H	·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	<i>d</i>
<i>l</i> -Hydrocinchonidin			<i>l</i>
<i>l</i> -Chinin	OCH <sub>3</sub>	·CH : CH <sub>2</sub>	<i>d</i>
<i>d</i> -Chinidin			<i>l</i>
<i>l</i> -Hydrochinin	OCH <sub>3</sub>	·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	<i>d</i>
<i>d</i> -Hydrochinidin			rac.
<i>l</i> -Äthylhydrocupreidin	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	<i>l</i>
<i>d</i> -Äthylhydrocupreidin			<i>d</i>
<i>d</i> -Cinnotoxin	H	·CH : CH <sub>2</sub>	<i>l</i>
<i>d</i> -Chinotoxin	OCH <sub>3</sub>	·CH : CH <sub>2</sub>	<i>l</i>

Prakt. wird *d*-Tropasäure am besten mittels Chinin, bezw. Hydrochinin und Äthylhydrocupreidin, *l*-Tropasäure mit Chinidin, bezw. Optochin isoliert. — Durch Diskussion der opt. Drehung der vier von den Vereinigten Chininfabriken ZIMMER & Co. (D.R.P. 330813; C. 1921. II. 603) durch Red. von Hydrocinchonin erhaltenen stereoisomeren Alkoholen gelingt es Vf., für Cinchonin, Cinchonidin u. deren Hydroprodd. und mittels Vergleichs der Rotation der Alkaloide, ihrer Monochlor- und Desoxyderiv. für Chinin, Chinidin und deren Dihydroprodd. mit ziemlicher Sicherheit die in der folgenden Tabelle gegebene Konfiguration von C-Atom (4) zu ermitteln:

	(1) u. (2)	(3)	(4)		(1) u. (2)	(3)	(4)
Cinchonin	+	+	+	Chinin	+	—	—
Hydrocinchonin				Hydrochinin			
Cinchonidin	+	—	—	Chinidin	+	+	+
Hydrocinchonidin				Hydrochinidin			

Versuche. *Hydrochinin-d-tropat*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Nadeln aus 95%ig. A., F. 184—185°, α<sub>D</sub> = -1,68° (c = 1,012), [α]<sub>D</sub> = -83,3°. — *Hydrochinidin-d-tropatmonohydrat*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O. Prismen aus 95%ig. A., F. 116 bis 118°; bei 100° getrocknet F. 137—139°, α<sub>D</sub> = +2,77° (c = 1,006), [α]<sub>D</sub> = +137,4°, wasserfrei [α]<sub>D</sub> = +142,4°. — *Äthylhydrocupreidin-l-tropat*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Nadeln aus 95%ig. A., F. 199—200°, α<sub>D</sub> = -2,18° (c = 1,002), [α]<sub>D</sub> = -109,3°. — *Äthylhydrocupreidin-d-tropat*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Nadeln aus A., F. 182—183°, wl. in k. A., α<sub>D</sub> = +3,05° (c = 1,011), [α]<sub>D</sub> = +150,8°. — *Äthylhydrocupreidin-l-tropatmonohydrat*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O. Prismen aus A., F. 121—123° mit Aufschäumen bei 127°, wasserfrei F. 131—133°, ll. in A., α<sub>D</sub> = +2,45° (c = 1,029), [α]<sub>D</sub> = +118,8°, α<sub>D</sub> = +2,04° (c = 0,856), [α]<sub>D</sub> = +119,2°; wasserfrei [α]<sub>D</sub> = 123,2°. — *Chinotoxin-l-tropatmonohydrat*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O. Nadeln aus

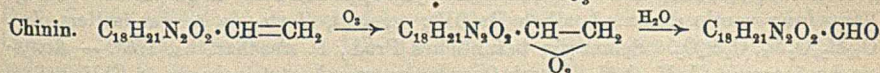
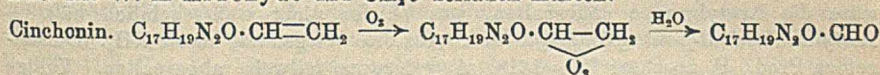


W.; F. 112–113° mit Aufschäumen bei ca. 130°, bei 100° getrocknet F. 116–118°,  $\alpha_D = +0,17^\circ$  ( $c = 0,997$ ),  $[\alpha]_D = +8,4^\circ$ , wasserfrei  $[\alpha]_D = +8,71^\circ$ . — *Cinchotoxin-l-tropat*,  $C_{19}H_{22}ON_2, C_9H_{10}O_8$ . Nadeln aus 95%<sub>ig</sub>. A., F. 145–146°,  $\alpha_D = +0,205^\circ$  ( $c = 0,996$ ),  $[\alpha]_D = +10,3^\circ$ . — *Hydrocinchonin-d-tropatmonohydrat*,  $C_{19}H_{24}ON_2, C_9H_{10}O_8, H_2O$ . Nadeln aus A. + Ä., F. 178–195° (Aufschäumen bei 195°), Sintern bei ca. 110°,  $\alpha_D = +2,19^\circ$  ( $c = 0,937$ ),  $[\alpha]_D = +116,7^\circ$ . — *Cinchonidin-l-tropatmonohydrat*,  $C_{19}H_{22}ON_2, C_9H_{10}O_8, H_2O$ . Aus den reinen Komponenten, da Spaltung durch Tropasäure zur B. einer Serie von Mischkrystallen führte, aus denen sich das Salz nur in geringer Ausbeute erhalten ließ. Nadeln aus A., F. 131 bis 133° mit schwachem Aufschäumen. Wasserfrei  $\alpha_D = -1,87^\circ$  ( $c = 1,108$ ),  $[\alpha]_D = -84,3^\circ$ . — *Hydrocinchonidin-l-tropatmonohydrat*,  $C_{19}H_{24}ON_2, C_9H_{10}O_8, H_2O$ . Aus den reinen Komponenten, da B. von Mischkrystallen. Nadeln aus A. + Ä., Erweichen bei ca. 80°, Aufschäumen bei ca. 110°; bei 100° getrocknet F. ca. 130°,  $\alpha_D = -1,33^\circ$  ( $c = 1,05$ ),  $[\alpha]_D = -63,2^\circ$ ; wasserfrei  $[\alpha]_D = -65,7^\circ$ . — Die Messungen der opt. Drehung waren im 2 dm-Rohr in absol. A. vorgenommen. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2577–86. Nov. [5/9.] 1922. Hampstead, National Inst. for Med. Research, Department of Biochem. and Pharmacol.)

BEHRLE.

#### L. Seekles, Aldehyde aus Cinchonin und Chinin sowie ihren Acylverbindungen.

Cinchonin und Chinin enthalten die Vinylgruppe, und es war daher zu erwarten, daß sie nach dem Vorgang von HARRIES Ozonide liefern würden, welche bei der Zers. mit W. in Aldehyde und  $CH_2O$  zerfallen mußten:



Vf. hat dies sowohl für die beiden Alkaloide selbst wie auch für ihre Acetyl- und Benzoylverb. bestätigen können, er erhielt die Ozonide und die entsprechenden Aldehyde, die er *Cinchoninal*, *Chininal* usw. benennt. Letztere reduzieren FEHLINGsche und ammoniakal. Ag-Lsg., geben Hydrazone, Additionsprodd. mit  $NH_3$  und teilweise auch mit Disulfid. Als Alkaloide geben sie mit Säuren Salze; als zur Charakterisierung geeignet erwiesen sich besonders die m-Chlorpikrate.

Versuche. *Cinchonin* wurde über das saure Sulfat gereinigt und aus A. wiederholt umkrystallisiert. Die Drehung wurde wie auch bei den folgenden Substanzen in HCl-Lsg. bestimmt.  $[\alpha]_D^{22,8} = 260,4$  ( $p = 1,6152$ ). — *Acetylcinchonin* wurde nach HESSE (LIEBIGS Ann. 205. 354) dargestellt und auch nur als sirupöse Fl. erhalten.  $[\alpha]_D^{19,8} = +142,4^\circ$  ( $p = 2,148$ ). — *Benzoylcinchonin* wurde nach dem Verf. von LÉGER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9. 714), aber mit überschüssigem  $C_6H_5COCl$ , gewonnen, F. 106–107°,  $[\alpha]_D^{20,2} = -24,7$  ( $p = 1$ ). — *Chinin* wurde aus dem aus A. umkrystallisierten Sulfat dargestellt:  $[\alpha]_D^{22} = 236,9$  ( $p = 1,9$ ). — *Acetylchinin* (nach HESSE), F. 116°,  $[\alpha]_D^{22,9} = -120,8^\circ$  ( $p = 2$ ). Die kristallograph. Eigenschaften wurden von JAEGER bestimmt. — *Benzoylchinin*, nach WUNSCH (Ann. de Chimie [7] 7. 126), F. 138°,  $[\alpha]_D^{19,2} = +119,9^\circ$  ( $p = 1$ ). — Da sich die *Chlorpikrinsäure* (3-Chlor-2,4,6-trinitrophenol) als ein wertvolles Reagens im Verlauf seiner Arbeiten erwies, hat Vf. zur Orientierung die Chlorpikrate der Ausgangsmaterialien dargestellt. — *Chinindichlorpikrat*,  $C_{20}H_{24}O_2N_2, 2C_6H_2O_7N_3Cl$ . Aus den Komponenten in w. alkoh. Lsg. Gelbe Substanz, F. 127°. Ein Monochlorpikrat des Chinins war nicht zu erhalten. — *Cinchoninmonochlorpikrat*,  $C_{19}H_{22}ON_2, C_6H_2O_7N_3Cl$ . Gelbe Krystalle, F. 198°. *Dichlorpikrat*,  $C_{19}H_{21}ON_2, 2C_6H_2O_7N_3Cl$ . Gelblichgrüne Krystalle, F. 209° (Zers.). — *Acetylcinchoninmonochlorpikrat*,  $C_{21}H_{24}O_2N_2, C_6H_2O_7N_3Cl$ . Grünlichgelbe M., F. 188°. *Dichlorpikrat*,  $C_{21}H_{24}O_2N_2, 2C_6H_2O_7N_3Cl$ . Gelbe M.,



F. 143—144°. — *Benzoylcinchoninmonochlorpikrat*,  $C_{26}H_{26}O_2N_2, C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelbe M., F. 140—141°. *Dichlorpikrat*,  $C_{28}H_{26}O_2N_2, 2C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelbe M., F. 156°. — *Acetylchinindichlorpikrat*,  $C_{22}H_{26}O_2N_2, 2C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelbe M., F. 139°. Ein Monochlorpikrat war nicht zu erhalten. — *Benzoylcinchoninmonochlorpikrat*,  $C_{27}H_{26}O_2N_2, C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelblichgrüne M., F. 129—130°. *Dichlorpikrat*,  $C_{27}H_{26}O_2N_2, 2C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelbe Krystalle, F. 150°.

Derivv. des Acetylcinchonins. *Acetylcinchoninalphenylhydrizonacetat*,  $C_{26}H_{28}O_2N_4, C_2H_4O_2$ . Acetylcinchonin wurde in Chlf. bei 0° mit ozonisierter Luft behandelt, das Chlf. im Vakuum bei 25—30° abdest. und das Prod. mit wenig W. kurz gekocht. Die braune Lsg. wurde mit essigsauerm Phenylhydrizin geschüttelt. Der erhaltene Sirup wurde durch Behandeln mit W. fest und im Vakuum im  $H_2$ -Strom bei 63° (sd.  $CH_3OH$ ) getrocknet. Ließ sich nicht umkrystallisieren. Gelbe M., F. 106°, wl. in W., zl. in Bzl., ll. in A., Ä., PAe. — *Acetylcinchoninalphenylhydrizon*,  $C_{26}H_{28}O_2N_4$ . Durch Zers. der vorigen Verb. mit NaOH in A., Verjagen des A., Waschen mit W. und Trocknen im Vakuum. Schmutzig gelbes Prod., F. 135—142° (Zers.), unl. in W., PAe., zl. in Bzl., ll. in A., Chlf., Essigäther, Aceton. — *Acetylcinchoninal-p-bromphenylhydrizonacetat*,  $C_{26}H_{27}O_2N_4Br, C_2H_4O_2$ . Gelbe M., F. 105°, wl. in W., zl. in Bzl., sl. in A., Chlf., Aceton, Essigäther, unl. in PAe. — *Acetylcinchoninal-p-bromphenylhydrizon*,  $C_{26}H_{27}O_2N_4Br$ . Hellgelbes Pulver, F. 126°. Unl. in W., Ä., PAe., zl. in Bzl., ll. in A., Chlf., Essigäther, Aceton. — *Acetylcinchoninal-p-nitrophenylhydrizonacetat*. Gelbe Krystalle aus A., F. 226°. Der Analyse nach wäre die Acetylgruppe abgespalten, was Vf. für nicht wahrscheinlich hält. — *Acetylcinchoninal-p-nitrophenylhydrizon*. Aus dem vorigen mit alkoh.  $NH_3$ . Dunkelgelbes Prod., F. unscharf 125—141°. Acetylgruppe teilweise abgespalten. Völlige Verseifung wurde durch sd. alkoh.  $Ba(OH)_2$  erreicht, Verb. als Acetat isoliert, Zus.  $C_{24}H_{22}O_3N_6, C_2H_4O_2$ . Schmutzig bräunliches Prod., F. unscharf ca. 153°. — *Acetylcinchoninozonid*,  $C_{21}H_{24}O_2N_2$ . Durch Ozonisieren von Acetylcinchonin in Chlf. bei 0°. Mehrfach aus Essigäther + PAe. umgefällt. Rein weiß, F. 95—100° (Zers.). — *Acetylcinchoninal*,  $C_{23}H_{22}O_2N_2$ . Aus dem Ozonid durch längeres Schütteln mit W., Ausfällen mit  $NH_3$ , Trocknen des Nd. im  $CO_2$ -Strom, wiederholtes Füllen aus Bzl. + PAe. u. Trocknen im Vakuum (63° in  $CO_2$ ). Farblos, F. 106—109°, ll. in A., Chlf., Essigäther, Pyridin, zl. in Aceton, Bzl.,  $CS_2$ , swl. in Ä., PAe. Neigt sehr zur Polymerisation. Reduziert FEHLINGSche sowie ammoniakal. Ag-Lsg.  $[\alpha]_D^{20} = +28,2^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $C_{26}H_{22}O_3N_2, C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelblichgrünes Prod., F. 155°. *Dichlorpikrat*,  $C_{26}H_{22}O_3N_2, 2C_6H_5O_7N_3Cl$ . Gelbes Prod., F. 165—176° (Zers.). *Monochlorpikrat des Phenylhydrizons*,  $C_{26}H_{22}O_2N_2, N \cdot NH \cdot C_6H_5, C_6H_5O_7N_3Cl$ . Braunes Pulver, F. 165° (Zers.). — *Acetylcinchoninalammoniak*,  $C_{26}H_{25}O_2N_2$ . Durch Einleiten von  $NH_3$  in eine Lsg. von Acetylcinchonin in Bzl. Weiße Flocken im Vakuum bei 63° im  $CO_2$ -Strom getrocknet, F. 162° (Zers.). — *Acetylcinchoninalnatriumbisulfid*,  $C_{26}H_{22}O_3N_2, NaHSO_3$ . Konnte nur gemischt mit  $NaHSO_3$  erhalten werden. Durch Einleiten von  $SO_2$  in eine alkoh. Lsg. des Aldehyds + NaOH, Filtrieren vom ausgefallenen  $NaHSO_3$  und Verdunsten. Weißes Pulver.

Derivv. des Benzoylcinchonins. *Benzoylcinchoninalphenylhydrizonacetat*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4, C_2H_4O_2$ . Gelbes Prod., F. 127°. — *Benzoylcinchoninalphenylhydrizon*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4$ . Aus dem vorigen mit  $NH_3$ . Gelbe M., F. 117—118°. — *Benzoylcinchoninal-p-bromphenylhydrizonacetat*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4Br, C_2H_4O_2$ . Orangefarbene M., F. 112—114°. — *Benzoylcinchoninal-p-bromphenylhydrizon*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4Br$ . Orangefarbene Verb., F. 120—122°. — *Benzoylcinchoninal-p-nitrophenylhydrizonacetat*,  $C_{21}H_{20}O_4N_6, C_2H_4O_2$ . Dunkelgelbes Prod., F. 130—131°. — *Benzoylcinchoninal-p-nitrophenylhydrizon*,  $C_{21}H_{20}O_4N_6$ . Dunkelgelbes Prod., F. 126—127° (Zers.). — *Benzoylcinchoninozonid*,  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ . Darst. wie bei der Acetylverb. Weiße M. von reizendem Geruch, zers. sich bei ca. 100°. — *Benzoylcinchoninal*,  $C_{23}H_{24}O_2N_2$ . Darst.



zunächst wie bei der Acetylverb. Der Nd. mit  $\text{NH}_3$  wurde mit W. behandelt, über Kalk getrocknet und aus Bzl. umkristallisiert, wobei ein Teil sich polymerisierte. Weiße M., F.  $130^\circ$  (Zers.), ll. in A., Chlf., Aceton, Pyridin, zl. in Bzl., fast unl. in Ä., PAe.  $[\alpha]_D^{22.2} = -72,4^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Grünlichgelbe M., F.  $165^\circ$ . *Dichlorpikrat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_3$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelbe M., F.  $165^\circ$ . — *Benzoylcinchoninalammoniak*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_6$  (?). Weiße M., die wegen Gehalts an Bzl. schon gegen  $80^\circ$  schm.

Derivv. des Acetylchinins. *Acetylchininalphenylhydrizonacetat*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Hellgelbe M., F.  $65^\circ$ , sehr hygroskop. — *Acetylchininalphenylhydrizon*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_4$ . Aus dem Acetat mit Soda. Gelbe M., F. ca.  $125^\circ$ , Zers. bei  $160^\circ$ . — *Acetylchininal-p-bromphenylhydrizon*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ . Gelbes Pulver, F. ca.  $120^\circ$ , Zers. bei  $137^\circ$ . — *Acetylchininal-p-nitrophenylhydrizon*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_5$ . Dunkelbe M., F. ca.  $125^\circ$ , Zers. bei  $155^\circ$ . — *Acetylchininozonid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ . Rein weiße M., F.  $90-105^\circ$  (Zers.). — *Acetylchininal*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ . Darst. im wesentlichen wie die des Acetylchininals, ebenso Löslichkeit u. Eigenschaften. Weiße M., F.  $120^\circ$  (Zers.). Sehr zersetzlich.  $[\alpha]_D^{22} = -63,5^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelblichgrüne M., F.  $166^\circ$  (Zers.). *Dichlorpikrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelbe M., F.  $138^\circ$  (Zers.). — *Acetylchininalammoniak*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Weißes Pulver, F.  $82-85^\circ$ .

Derivv. des Benzoylchinins. *Benzoylchininalphenylhydrizonacetat*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Hellgelbes Prod., F. ca.  $118^\circ$ , zers. bei  $123^\circ$ . — *Benzoylchininalphenylhydrizon*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_4$ . Gelbes Pulver, F.  $128-130^\circ$  (Zers.). — *Benzoylchininal-p-bromphenylhydrizonacetat*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Schmutzig gelbes Pulver, F.  $118-119^\circ$  (Zers.). — *Benzoylchininal-p-bromphenylhydrizon*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ . Gelbes Prod., F.  $125-133^\circ$  (Zers.). — *Benzoylchininal-p-nitrophenylhydrizonacetat*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Dunkelgelbes Prod., F.  $112-115^\circ$  (Zers.). — *Benzoylchininal-p-nitrophenylhydrizon*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_5$ . Dunkelgelbes Prod., F. ca.  $132^\circ$ , zers. bei  $141^\circ$ . — *Benzoylchininozonid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ . Weiße M., F.  $95-100^\circ$ . — *Benzoylchininal*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ . Das Prod. wurde hier mit NaOH ausgefällt, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, in Bzl. mit Tierkohle gekocht, schließlich im Vakuum getrocknet ( $63^\circ$ ,  $\text{H}_2$ -Strom). Weiße M., F.  $122-126^\circ$  (Zers.), Löslichkeit und Eigenschaften wie die analogen Verb.  $[\alpha]_D^{22.4} = +79,4^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelblichgrüne M., F.  $142^\circ$  (Zers.). *Dichlorpikrat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Gelbe M., F.  $155^\circ$  (Zers.). — *Benzoylchininalammoniak*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$ , je nachdem in Ä. oder Bzl. gearbeitet wurde. Weiße M., F.  $131-132^\circ$  (Zers.) (Ä.),  $136-139^\circ$  (Zers.) (Bzl.). — *Benzoylchininalnatriumbisulfat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ . Weißes Pulver, enthält überschüssiges  $\text{NaHSO}_4$ .

Derivv. des Cinchonins. Es bilden sich nicht die Acetate der Hydrazone wie sonst, sondern gleich diese selbst. *Cinchoninalphenylhydrizon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ON}_4$ . Dunkelgelbes Prod., hält hartnäckig W. zurück, auch beim Trocknen im Vakuum ( $63^\circ$ ,  $\text{CO}_2$ -Strom), F.  $130-135^\circ$  (Zers.). Verliert das W. im Vakuum bei  $110-115^\circ$ , wird dabei sirupös. — *Cinchoninal-p-bromphenylhydrizon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ON}_4\text{Br}$ . Dunkelgelbes Prod., F. ca.  $120^\circ$ , zers. bei  $140^\circ$ . — *Cinchoninal-p-nitrophenylhydrizon*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_5$ . Dunkelgelbes Prod., F.  $130-132^\circ$  (Zers.). Mit Chlorpikrinsäure geben diese Hydrazone Fällungen. — *Cinchoninozonid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$ . Weiße, amorphe M., zers. sich bei  $105^\circ$ . — *Cinchoninal*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ . Durch Zers. des Ozonids mit sd. zers. sich bei  $143-145^\circ$  (Zers.), sl. in A., Chlf., zl. in w. Bzl., Essigäther, Aceton, fast unl. in Ä., PAe.  $[\alpha]_D^{22.8} = +100,5^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelblichgrüne M., F.  $151^\circ$  (Zers.). *Dichlorpikrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$ . Gelblichgrüne M., zers. sich gegen  $155^\circ$ . — *Cinchoninalammoniak*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Farbloses Prod., F.  $133-137^\circ$ . — *Cinchoninalnatriumbisulfat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ . Konnte wieder nur im Gemisch mit  $\text{NaHSO}_4$  erhalten werden.



Derivv. des Chinins. Acetate der Hydrazone wurden auch hier nicht erhalten. *Chininalphenylhydrazon*,  $C_{25}H_{28}O_2N_4$ , F. 145—147°. Hält hartnäckig W. zurück. — *Chininal-p-bromphenylhydrazon*,  $C_{25}H_{27}O_2N_4Br$ . Schmutzig gelbe M., F. 125—130° (Zers.). — *Chininosonid*,  $C_{20}H_{24}O_5N_2$ . Weiße, amorphe M., zers. sich bei 109°. — *Chininal*,  $C_{19}H_{22}O_3N_2$ . Farblose M., F. 156—160°, ll. in A., Chlf., wl. in Aceton, Essigäther,  $CS_2$ , unl. in Ä., PAe.  $[\alpha]_D^{19} = -30^\circ$  in Chlf. ( $p = 1$ ). *Monochlorpikrat*,  $C_{19}H_{22}O_3N_2$ ,  $C_6H_2O_7N_8Cl$ . Gelblichgrüne M., F. 130°. *Dichlorpikrat*,  $C_{19}H_{22}O_3N_2$ ,  $2C_6H_2O_7N_8Cl$ . Gelbe, glasige M., F. 126° (Zers.). — *Chininalnatriumbisulfid*,  $C_{19}H_{22}O_2N_2$ ,  $NaHSO_3$ . Weiße M. — Eine  $NH_2$ -Verb. wurde nicht erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 69—104. 15/1. 1923. [1/11. 1922.] Leiden, Org. Lab. der Univ.)

LINDENBAUM.

**Heisaburo Kondo und Umetaro Amano**, *Chemische Untersuchungen der japanischen Eibenblätter*. Vf. isolierten aus den in Japan gegen Diabetes und auch als Abortivmittel verwendeten Eibenblättern das früher schon von UEDA (Journ. Pharm. Soc. Japan 1913. Nr. 380. 1914. Nr. 388) aufgefundene taxinähnliche Alkaloid. Amorph, bitter, Sintern 82, F. 105—111°, unl. in W., ll. in A. und Ä., zwl. in Chlf., ll. in verd., mit Trübung in konz. Säuren. Durch konz.  $H_2SO_4$  rotviolett. Zus. annähernd entsprechend der für Taxin angenommenen Formel  $C_{87}H_{51}O_{11}N$ .  $[\alpha]_D$  in A. = + 32°20' (5%ig. Lsg.) bis + 35° (10%ig. Lsg.). Bei Erwärmen mit 5%ig.  $H_2SO_4$  entsteht eine für FEHLINGSche Lsg. reduzierende Substanz, anscheinend kein Zucker. Emulsin spaltet das Alkaloid nicht. H. alkoh. KOH liefert *Ameisensäure*, *Essigsäure*, eine *amorphe Säure*, F. 94—95°, Mol.-Gew. 215, eine kristallisierte Säure, F. 133° (*Zimtsäure?*) und eine in verd.  $H_2SO_4$  unl. Verb.  $C_{22}H_{33}O_4N$ , F. 105—110°. Bei Bromieren in Eg. gibt das Alkaloid ein *Bromid* von 33,09% Br, F. 130—146°, in verd.  $H_2SO_4$  ein *Bromid* von 26,22% Br. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 490. 1—3. Dezember.)

SPIEGEL.

**Edmond Doumer**, *Einfluß des Natriumchlorids auf die Löslichkeit des Natriumglykocholats*. Gibt man zu einer klaren wss. Lsg. von glykocholatsaurem Na NaCl-Lsg., so erhält man Trübung und Ausflockung, umso stärker, je konzentrierter die NaCl-Lsg. ist. (C. r. soc. de biologie 87. 1097—98. 18/11. [13/11.\*] 1922. Lille.)

SCHMIDT.

**Clarence E. May und Embree R. Rose**, *Der Tryptophangehalt einiger Eiweißkörper*. Zur Tryptophanbest. wurden 0,05—0,1 g verschiedener Eiweißkörper unter Zusatz von 1 ccm EHRLICHs Reagens (5%ig. Lsg. v. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 10%ig.  $H_2SO_4$ ) mit 100 ccm 50%ig. konz. HCl bei 35° 24 Stdn. hydrolysiert und die entstandene Blaufärbung nach 40 Stdn. Stehenlassen bei Zimmertemp. mit der einer ebenso behandelten Caseinlg. verglichen. Unter der Annahme, daß 100 g Casein 1,5 g Tryptophan enthalten, wurden folgende Werte für den Tryptophangehalt berechnet: Lactalbumin 2,4, Gliadin 1,05, Glutenin 1,80, Edestin 1,5, Glycinin 1,65, Ovovitellin 1,74, Eiereiweiß 1,11, Phaseolin 1,08, Legumin 1,05, Zein u. Gelatine 0,00%. (Journ. Biol. Chem. 54. 213—16. Oktober. [7/8.] 1922. Bloomington, Univ. of Indiana.)

ARON.

**Fred Fairbrother und Enoch Swan**, *Die Auflösung der Gelatine*. Eine gewisse Menge Gelatine löst sich in W. bei Temp. unter dem F. Sie ist mit Tannin nachweisbar. Von einer Gelatinesorte, deren 2%ig. Gallerte einen F. von 28° hatte, lösten sich 0,10% bei 22°, 0,07% bei 18,3°, 0,02% bei 0°. Es zeigt sich eine Verwandtschaft der Löslichkeits- und der Quellungskurve. Bei verd. Säuren einer gewissen Konz. zeigt sich auch ein Minimum der Löslichkeit. Letztere ist dann selbst geringer als diejenige in W. Bei höheren Säurekonz. und in Alkalien ist die Löslichkeit höher als in W. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1237—44. Juli [1/3.] 1922. Chem. Dep. Univ. Manchester.)

LIESEGGANG.



## E. Biochemie.

**M. H. Jacobs**, *Über den Einfluß von Ammoniumsalzen auf die Zellreaktion.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 51. 321. 53. 457; C. 1921. I. 46. 293.) Für die innerhalb einer Zelle entstehende  $[H^+]$  unter dem Einfluß des Puffersystems  $CO_2-NaHCO_3$  im Substrat ist nicht ohne weiteres die  $[H^+]$  des Substrats ausschlaggebend, da gegenüber  $CO_2$  u.  $NaHCO_3$  eine differentielle Permeabilität besteht. Die Dicarbonate sind nämlich weit weniger permeabel als  $CO_2$ . Das Gleichgewicht innerhalb der Zelle hängt also wesentlich ab von der Menge freier  $CO_2$  im Medium, sowie von dem Puffergehalt der Zelle. Vf. untersuchte nun, ob es außer  $CO_2$  eine Substanz gibt, die aus Lsgg. mit saurer Rk. imstande ist, intracelluläre Alkalinität zu erzeugen. Als eine solche Substanz erwies sich  $NH_4OH$ , das leicht in lebende Zellen eindringt. Es zeigte sich, daß in der Lsg. eines  $NH_4$ -Salzes eine Zelle leicht alkal. wird, während die Rk. des Substrats sauer ist. Die Zellen der Blumenblätter von Rhododendron enthalten einen natürlichen Indikator, der das Eindringen von  $NH_4OH$  bestimmen läßt. Es erfolgt ein Farbumschlag nach Blau. An Seesternen wurde mittels Neutralrot ebenfalls nachgewiesen, daß bei saurer Rk. des Milieus eine gesteigerte alkal. Rk. des Zellinnern zu erzielen ist, wenn  $NH_4OH$  einwirkt. Selbst eine reine  $\frac{1}{2}$ -n.  $NH_4Cl$ -Lsg. erzeugt die intracelluläre Alkalinität. Mit künstlichen Zellen erzielte Vf. den gleichen Effekt. (Journ. Gen. Physiol. 5. 181—88. 20/11. [24/7.] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab.) LEWIN.

**Robert Chambers**, *Zum Mikroinjektionsstudium der Permeabilität des Seesterns.* (Vgl. LILLIE, CLOWES u. CHAMBERS, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14. 75; C. 1920. I. 394. Vgl. auch LILLIE u. BASKERVILL, Amer. Journ. Physiol. 57. 110; C. 1922. III. 843.) Im Anschluß an die Verss. von JACOBS injizierte Vf. Eier von *Asterias forbesii*, die mit Neutralrot vital gefärbt waren.  $HCl$  und  $NaOH$  dringen leicht in das Protoplasma ein, solange nicht eine protoplasmatische Oberfläche ein Hindernis darstellt. Die Semipermeabilität des Protoplasmas hängt höchstwahrscheinlich ab von einer Oberflächenschicht, die in dieser Hinsicht stark vom Zellinnern abweicht. Verss. mit  $NH_4Cl$  bestätigen durchaus die früheren Ergebnisse mit *Dichloroethylsulfid* (Senfgas). Letzteres beeinflusste in niedriger Konz. die Eier kaum. Aber nach Injektion von  $NH_4Cl$  trat wegen freier  $HCl$  schnell Cytolyse ein. Solange eine gewisse Oberflächenschicht vorhanden ist, wird weder durch die Säuregruppe von  $NH_4Cl$  noch durch die alkal. Komponente von  $NaHCO_3$  das Protoplasma durchdrungen. (Journ. Gen. Physiol. 5. 189—93. 20/11. [27/9.] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab.) LEWIN.

**E. Newton Harvey**, *Über die Permeabilität von Zellen gegenüber Sauerstoff und deren Bedeutung für die Reiztheorie.* (Vgl. vorst. Ref.) Mittels Indikator-methode zeigte Vf., daß lebende Zellen leicht permeabel sind für  $O_2$ , u. zwar dringt letzterer ebenso leicht ein wie  $CO_2$  oder  $NH_3$ . Durch Eindringen von  $O_2$  unter hohem Druck werden Oxydationsprozesse direkt nicht angeregt. Ein erhöhter  $O_2$ -Druck kann die lebende Zelle verletzen. Auf die Tätigkeit von *Chromogen* und *Oxydase* hat das Eindringen von  $O_2$  zunächst keinen Einfluß. Die Reiztheorie auf der Basis einer erhöhten Permeabilität gegenüber  $O_2$  findet durch vorliegende Verss. keine Stütze. (Journ. Gen. Physiol. 5. 215—22. 20/11. [5/9.] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab.) LEWIN.

**Marian Irwin**, *Über die Permeabilität lebender Zellen gegenüber Farbstoffen und die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Aufnahme von Kresylblau in lebende Zellen von *Nitella* wird beschleunigt, wenn  $pH$  außerhalb der Zelle deutlich höher ist als innerhalb. Die Geschwindigkeit des Eindringens wächst mit dem  $pH$ . Bei  $pH$  9 ist die Endosmose des Farbstoffs sehr beschleunigt, umgekehrt die Exosmose sehr verlangsamt. Bei  $pH$  5.9 ist aber die



Exosmose beschleunigt, die Endosmose verlangsamt. (Journ. Gen. Physiol. 5. 223 bis 24. 20/11. [9/10.] 1922. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) LEWIN.)

**W. J. V. Osterhout**, *Über einige Ausblicke auf die selektive Resorption*. Die Tatsache, daß K von der Zelle in weit größeren Mengen aufgenommen wird als Na, obgleich letzteres in der die Zelle umspülenden Fl. vorwiegt, möchte Vf. damit erklären, daß K sich mit einem Bestandteil der Zelle zu einer l. Verb. vereinigt, die für die Zellmembran nicht permeabel ist. Einschlägige Unterss. stellte Vf. am Zellsaft der Alge Valonia an durch vergleichende Bestst. von Cl, Na, K, Ca, Mg, SO<sub>4</sub> im Saft und im Meerw. Die Analysen lassen den Schluß zu, daß es in der Valoniazelle einen Mechanismus gibt, der verhindert, daß Na, Mg, Ca und SO<sub>4</sub> eine so hohe Konz. erreichen wie in der Umgebung. Es besteht auch eine Einrichtung, nach der K innerhalb der Zelle in weit höherer Konz. erhalten wird als im Meerw. Fast die Gesamtmenge K ist in Form von KCl vorhanden. Beide Mechanismen können wohl unabhängig voneinander wirksam sein. (Journ. Gen. Physiol. 5. 225—30. 20/11. [9/10.] 1922. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) LEWIN.

**Jacques Loeb**, *Natriumchlorid und selektive Diffusion in lebenden Organismen*. Die Diffusion starker Säuren durch die Membran von Funduluseiern wird in gleicher Weise durch NaCl, CaCl<sub>2</sub> und LaCl<sub>3</sub> gehemmt. Ein Unterschied besteht nur insofern, als eine 1/10-molare Lsg. von NaCl wie eine M/1000-Lsg. von CaCl<sub>2</sub> und eine M/20000-Lsg. von LaCl<sub>3</sub> wirkt. Die Diffusion von nicht dissoziierten schwachen Säuren wird kaum durch die genannten Salze gehemmt. NaCl und CaCl<sub>2</sub> beschleunigen die Diffusion von dissoziiertem starken Alkali, und zwar CaCl<sub>2</sub> in höherem Grade. Die Diffusion von KCl wird durch NaCl-Lsgg. mässiger Konz. beschleunigt, nicht aber durch CaCl<sub>2</sub>. (Journ. Gen. Physiol. 5. 231—54. 20/11. [5/9.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) LEWIN.

**Jacques Loeb**, *Über den Einfluß von Salzen auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Säure durch Kollodiummembranen*. (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 213; C. 1922. I. 1061.) Die früher dargestellte Diffusion von Säure durch die Membran wird an Kollodiumsäckchen dargetan, die mit einer M/150-Salzlsg. gefüllt waren, deren p<sub>H</sub> durch HCl-Zusatz auf 3,0 gebracht wurde. Die Säckchen tauchten in HCl-Lsg. von p<sub>H</sub> 3,0 ohne Salzzusatz. Nach 1 Stde. war p<sub>H</sub> im Innern des Säckchens bedeutend erhöht, während außen die Veränderung sehr gering war. Die Austreibung der Säure aus der Salzlsg. war bei den Chloriden um so stärker, je höher die Valenz der Kationen war, stieg also mit der Konz. der Cl-Ionen in der Lsg. Nach 3 Stdn. war die Differenz in p<sub>H</sub> zwischen innen und außen 0,37 für CeCl<sub>3</sub>, 0,25 für CaCl<sub>2</sub>, 0,11 für NaCl. Dann verschwindet allmählich die Differenz. Bei Anwendung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war der Effekt nicht nachzuweisen. Vf. glaubt nicht mehr, daß das geschilderte Phänomen durch Wrkg. der Membran zustandekommt, vielmehr schreibt er es ausschließlich der Wrkg. der Salze auf die Diffusionskonstante der Säuren zu, wie sie von ARRHENIUS (Theories of Solution. New Haven, London, Oxford 1912. S. 163) dargestellt wurde. Auf dieser Grundlage erklärt Vf. den Vorgang wie folgt: Wird z. B. eine M/1000 CeCl<sub>3</sub>-Lsg. mit HCl von p<sub>H</sub> 3,0 in ein Kollodiumsäckchen von 50 ccm Vol. gebracht und taucht das Säckchen in reine HCl-Lsg. von p<sub>H</sub> 3,0, dann ist der osmot. Druck der Cl-Ionen in der Salzlsg. etwa 4mal größer als außen. Es werden also 4mal soviel Cl-Ionen diffundieren als von außen nach innen. H- und Ca-Ionen werden gleichzeitig durch die Cl-Ionen elektrostat. mitgerissen, wobei aber die H<sup>+</sup> wegen ihrer größeren Beweglichkeit geschwindig hinübergehen werden als die Ce-Ionen. Die [H<sup>+</sup>] wird also auf der Wasserseite der Membran steigen, auf der Salzseite sinken. War aber das Vol. W. 7mal so groß als innerhalb des Säckchens, so war die Veränderung von p<sub>H</sub> auf der Salzseite mehr ausgesprochen als außen. Daß die Membran selbst mit dem Vorgang nichts zu tun hat, beweist Vf. dadurch, daß es gelingt, die Diffusion der



Säure durch Salzzusatz proportional zu beschleunigen. Wurden 350 ccm von NaCl, CaCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. verschiedener Konz. mit HCl versetzt, bis eine 1/1000 n.-Säurelsg. herauskam, und tauchte man in diese Lsgg. Kolloidiumsäckchen von 50 ccm Vol., gefüllt mit W. von p<sub>H</sub> 4,7, so diffundierten dieses Mal Salz u. Säure von außen in das Säckchen. Es fand sich nun, daß NaCl, CaCl<sub>2</sub> und LaCl<sub>3</sub> in der Tat die Säurediffusion beschleunigten. In Anwendung dieser Ergebnisse auf die lebende Substanz weist Vf. darauf hin, daß der Einfluß von Elektrolyten auf die kolloiden Eigenschaften des Proteins lediglich dem DONNANSchen Gleichgewicht entspricht. Die Kolloidnatur der Proteine beruht darauf, daß sie nicht durch Membranen und Gele diffundieren, die für Krystalloide permeabel sind. Könnte man Membranen schaffen, die für Na-, nicht aber für SO<sub>4</sub>-Ionen permeabel sind, so würde eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. kolloide Beschaffenheit zeigen. Die angedeutete Analogie erhält man aus den obigen Ergebnissen mit der Verschiedenheit in der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen. Die Kationen der Salze, besonders die polyvalenten Kationen, sind die langsamen Ionen. Bei lebenden Membranen bewirken nun Salze keine Beschleunigung der Säurediffusion, sondern verzögern letztere. Es ist dies der vom Vf. anderenorts festgestellte antagonist. Salzeffekt. Da aber die Wrkg. von Salzen auf die Diffusionskonstante der Säuren bei toten wie lebenden Membranen gleich sein muß, kann der retardierende Einfluß von Salzen auf die Säurediffusion bei lebenden Membranen nur einer durch Salze bewirkten Veränderung der Membran zugeschrieben werden, nämlich einer Blockierung der Säurediffusion durch Salze. (Journ. Gen. Physiol. 5. 255—62. 20/11. [5/9.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

LEWIN.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Emil Abderhalden und Susi Glaubach, *Studien über die Spaltung von racemischen Aminosäuren, die in der Natur nicht vorkommen, in ihre optisch-aktiven Anteile durch Fermente. Versuche über die Spaltung von Polypeptiden, an deren Aufbau Aminosäuren beteiligt sind, deren Vorkommen in der Natur unbekannt ist.* Vf. gehen von der Ansicht aus, daß Zerlegung nur einer opt.-akt. Komponente einer racem. Aminosäure durch eine Zelle darauf schließen läßt, daß diese Komponente „der Zelle in ihrem ganzen Aufbau vertraut“ sei. Es soll untersucht werden, ob synthet. dargestellte Aminosäuren mit > 6 C-Atomen von bestimmten Zellarten angegriffen werden, wobei vielleicht Unterschiede zwischen verschiedenen Organismenarten sich ergeben können. *α-Aminoheptansäure* ist in W. swl., daher zu solchen Unters. wenig geeignet, chem. Spaltung der Benzoylverb. in die opt.-akt. Komponenten mittels Brucins gelang nicht, wohl aber Zerlegung durch Hefezellen unter Schonung der l-Verb. — *d,l-Leucyl-d,l-α-aminoheptansäure* konnte als in W. zu wenig l. zu Abbauverss. nicht benutzt werden. — *Glycyl-d,l-α-aminoheptansäure* wurde durch Hefemazerationssaft a. gespalten. Die spezif. Einstellung der Zellen auf nur eine opt.-akt. Komponente racem. Aminosäuren scheint also nicht auf in der Natur vorkommende Verb. beschränkt zu sein. *d,l-α-Bromheptansäure*, aus n. Heptansäure durch Br in Ggw. von rotem P, leicht bewegliches Öl., Kp<sub>10</sub> 145—151°. — *d,l-α-Aminoheptansäure*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Blättchen, Zers. 275°, fast unl. in k., wl. in h. W. — *d,l-Benzoylaminoheptansäure*, F. 124—126° (unkorr.), sl. in A., Ä., CH<sub>3</sub>OH, Aceton, Acetessigester, PAe., Xylol, Chlf., swl. in sd. Lsg. u. sd. W. — *Chloracetyl-d,l-aminoheptansäure*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NCl, Nadeln, F. 101—104°, ll. in Chlf., A., CH<sub>3</sub>OH, Essigester, Ä. u. h. Bzl., wl. in W. — *Glycyl-d,l-aminoheptansäure*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Zers. 218°, l. in Xylol, w. Bzl., sd. W., wl. in k. Bzl., unl. in A., CH<sub>3</sub>OH, Aceton u. Ä. — *d,l-α-Bromisocapronyl-d,l-aminoheptansäure*, Blättchen (aus Acetessigester), F. 98—102°, ll. in A., Aceton, Ä., Bzl.(?), CH<sub>3</sub>OH, Essigester, Chlf., wl. in Lg. u. Xylol. — *d,l-Leucyl-d,l-α-aminoheptansäure*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, leichte Braunfärbung bei



230°, Zers. 247°, l. in Bzl. u. Xylol, wl. in h. W., A., Aceton, Ä., Chlf. u. Essigester. (Fermentforschung 6. 348—56. 16/1. 1923. [8/9. 1922.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Julius Arndt**, *Neue Untersuchungen über die Frage des Ersatzes des Kaliums in der Pflanzenzelle durch Rubidium, sowie über das Chlorbedürfnis des Buchweizens und der Gerste*. Die Ergebnisse von Sand- u. Wasserkulturvers., bei denen in den angewandten Nährsgg. die K-Salze ganz oder teilweise durch RbCl oder RbNO<sub>3</sub> ersetzt worden waren, zeigten, daß K durch Rb im Nährstoffgemisch nicht ersetzt werden kann. Die Schädigung durch Rb-Salze zeigt sich bei der Buchweizenpflanze im frühzeitigen Absterben der Wurzeln, in Stärkeansammlungen in den Sproßachsen u. im abnorm hohen Zuckergehalt derselben, Einrollen der Laubblätter und Entfärbung der Chlorophyllkörner. Die schädigende Rb-Wrkg. kann durch K-Salzgaben wieder gut gemacht werden, wenn sie noch nicht zu weit gegangen ist. Bei der Gerste ist besonders die geotrop. Krümmung an der Ansatzstelle der Ähre eine charakterist. Wrkg. der Rb-Salze. Der Gerbstoffgehalt der Buchweizenblätter war je nach der Düngung bei RbCl > RbNO<sub>3</sub> > KNO<sub>3</sub> > NaCl > KCl. Die Rk. auf Zucker war in den Blättern der Pflanzen bei KCl und KNO<sub>3</sub> —, CaCl schwach +, RbCl stark +, RbNO<sub>3</sub> sehr stark +. Die Stengel der mit Rb gedüngten Pflanzen zeigten den größten Oxalatgehalt; da sie zugleich auch den größten Zuckergehalt aufwiesen, so ist möglicherweise die Oxalsäure durch Einw. des Nitrats auf den Zucker in der Zelle entstanden. Aus der Entw. der Pflanzen in Rb enthaltenden Medien und den hierbei auftretenden Erscheinungen folgt Vf., daß die schädliche Wrkg. der Rb-Salze lediglich in Stoffwechselstörungen besteht. Rb kann die Tätigkeit des K bei der Eiweißsynthese und der Kohlehydratb. nicht ersetzen. Bei gleichzeitiger Ggw. kann eine antagonist. Wechselwrkg. der K- und Rb-Salze angenommen werden. (Ernährung d. Pflanze 18. 177—80. 1/12. 191—94. 15/12. 1922. München.) BERJU.

**J. Stoklasa**, *Über die Atmung der Wurzeln*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 128. 35; C. 1922. III. 438.) Auch unter dem Einfluß von Ra-Emanation, von der übrigens nur die  $\alpha$ -Strahlen wirksam sind, fand Vf. als Sekretionsprod. der Wurzeln nur CO<sub>2</sub>, keine andere anorgan. oder organ. Säure. Untersucht wurden *Triticum vulgare*, *Secale cereale*, *Hordeum distichum*, *Avena sativa*, *Pisum sativum*, *Vicia sativa*, *V. faba*, *Trifolium album*; von wilden Pflanzen: *Raphanus raphanistrum*, *Triticum repens*, *Vicia hirsuta*, *Sinapis arvensis*, *Centaurea jacea*, *Galium aparine*, *Agrostemma githago*, *Euphorbia cyparissias*, *Anthemis arvensis*, *Papaver rhoeas*, *Avena fatua*. Die wilden Pflanzen zeigten stärkere Atmung als die untersuchten Kulturpflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 995—97. 20/11.\* 1922.) SCHMIDT.

**F. L. Duley und M. F. Miller**, *Die Wirkung des verschiedenen Ersatzes von Nährstoffen auf Charakter und Zusammensetzung der Maispflanze in verschiedenen Wachstumsperioden*. Bei Darreichung des Minimums an Nährstoffen in Sandkulturen mit n. bis  $\frac{1}{20}$  n. PFEFFERSchen Nährsg. während der ersten 30tägigen Wachstumsperiode betrug das Gewicht der Wurzeln 61,18%, des Gewichtes der ganzen Pflanzen. Wurde während der 3 Perioden das Optimum gegeben, so betrug das Wurzelgewicht 12,9% des Gesamtgewichtes. Die K- und N-Gehalte der Pflanzen waren ungefähr dem Nährstoffersatz während der der Ernte vorhergehenden Periode proportional. Der P-Gehalt wurde durch den Wechsel im Nährstoffersatz viel weniger beeinflusst. (Missouri Station Research Bull. 42. 3. 1921; BIED. Zentralbl. f. Agrik.-Ch. 51. 297—98. Dez. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

**Haselhoff**, *Die Bedeutung des Kalis und der in den Kaliohsalzen enthaltenen Nebensalze für die Getreidearten, Hülsenfrüchte und sonstigen der menschlichen Ernährung unmittelbar dienenden Pflanzen*. Kritische Besprechung früherer Arbeiten von MÄBKER und OSKAR LOEW. (Ernährung d. Pflanze 18. 186—91. 15/12. 1922. Harleshausen, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.



**René Wurmser und Raymond Jacquot**, *Über die Beziehung zwischen dem kolloidalen Zustand und der physiologischen Wirkung des Protoplasmas*. Erhitzt man Algen kurze Zeit, z. B. 2 Min., auf 35—45°, so findet man Änderungen ihres Gasaustausches ohne mkr. nachweisbare Änderungen der Zellstruktur. Die Seealgen *Ulva lactuca*, *Iridea edulis*, *Rhodymenia palmata*, *Codium tomentosum*, *Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata* reduzieren bei Aufenthalt in erwärmtem Meerwasser ihre assimilator. Funktionen stärker als die respirator.; von einem bestimmten Punkt ab, der für jede einzelne Alge verschieden ist, überwiegt die Atmung. So wird z. B. bei einer Wassertemp. von 41° die Photosynthese bei *Ulva lactuca* auf  $\frac{1}{100}$  ihres n. Wertes reduziert, die Atmung aber nur auf die Hälfte; die Abnahme der letzteren erfolgt allmählich. — Bei andern Arten nimmt die Atmung bei der Erwärmung nicht dauernd ab, sondern erreicht bei bestimmten Temp. höhere als n. Werte, selbst wenn jede Assimilation aufgehört hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 782—84. 30/10.\* 1922.) SCHMIDT.

**E. Riehm**, *Zur Chemotherapie der Pflanzenkrankheiten*. Der Wert der Arbeit von BINZ und BAUSCH (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 241; C. 1922. III. 168) liegt darin, daß zum ersten Male eine exakte zahlenmäßige Bewertung der Beizmittel versucht wird. Zur Feststellung der sporentötenden Konz. einer chem. Substanz nach dem auch von BINZ und BAUSCH angewandten Verf. des Vf. (Mitt. a. d. Biol. Reichsanstalt Heft 18. 19) ist hinzuzufügen, daß es sich empfiehlt, die Brandsporen zunächst mit einer kleinen Menge der zu prüfenden Fl. im Reagensglase zwecks guter Benetzung durchzuschütteln. Nach Ablauf der Einwirkungszeit wird die Hauptmenge der Fl. abgegossen, der Rest mit den Sporen auf zwei Filter verteilt, wovon das eine sofort mit W. ausgewaschen wird, während die Sporen auf dem andern Filter ohne W. trocknen. Aussaat der Sporen in Petrischalen mit 25%ig. Calciumnitratlg. Die Sporen des *Weizenstinkbrands* keimen nicht bei Aussaat in zu großer Menge; höchste Menge sind 5 mg Sporen auf eine Petrischale mit 15 cm  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. — Zur Feststellung des *theoret. Beizwertes* einer Substanz wäre folgendes Verf. einzuschlagen: man ermittelt die Konz., bei der die Triebkraft des Getreides (vgl. Landw. Vers.-Stat. 89. 381 [1917]) beeinträchtigt wird (bei mindestens fünf verschiedenen Weizensorten), dann die Konz., bei der die Sporen abgetötet werden, und dividiert den Wert der triebkrafthemmenden Konz. durch den der sporentötenden; je größer dieser Quotient ist, um so größeren Erfolg versprechen Feldverss., die außer den Laboratoriumverss. auch stets auszuführen sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 3—4. 3/1. 1923 [12/11. 1922]. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt.) HABERLAND.

**Hugo Haehn und Walter Kinttof**, *Über den chemischen Mechanismus bei der Fettbildung in der lebenden Zelle*. (Vorläufige Mitteilung.) Die B. von Fett aus Zucker durch die lebende Pflanzenzelle (*Endomyces vernalis*) hatte HAEHN schon früher (Ztschr. f. techn. Biologie 9. 217; C. 1922. I. 506) nach dem Schema Glucose  $\rightarrow$  Brenztraubensäure  $\rightarrow$  Acetaldehyd  $\rightarrow$  Aldol  $\rightarrow$  Glycerinester gedeutet. Es zeigte sich, daß nicht nur mit Acetaldehyd u. Aldol (l. c.), sondern auch mit *Brenztraubensäure* die B. von Fett ebenso wie mit Zucker herbeigeführt werden kann. Ferner konnte jetzt bei der B. aus Zucker *Acetaldehyd* als Zwischenprod. mit Hilfe der NEUBERG'schen Sulfitmethode (wobei die Fettb. recht spärlich eintrat) nachgewiesen werden. Auf etwa nebenher verlaufender alkoh. Gärung dürfte sein Auftreten nicht beruhen, da A. nicht nachgewiesen werden konnte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 439—45. 7/2. 1923. [23/11. 1922.] Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

**Arnold H. Eggerth und Margaret Bellows**, *Die Ausflockung von Bakterien durch Proteine*. Werden reine Eiweißstoffe zu Bakteriensuspensionen gegeben, so zeigt sich deutlich eine Beziehung der Flockungszone zum isoelekt. Punkte des benutzten Proteins. Bei höherer Eiweißkonz. tritt die Agglutination bei oder nahe



seinem isoelekt. Punkte ein, bei Rkk., die für das Eiweiß sauer sind, nehmen die Bakterien positive Ladung an u. entgehen der Agglutination. Bei abnehmender Eiweißkonz. verschiebt sich die Flockungszone gegen diejenige, die für die unbehandelten Bakterien charakterist. ist, u. darüber hinaus. Dies spielt sich bei Ggw. wie bei Abwesenheit von Salzen ab. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei anderen Suspensionen (Au, Mastix, Cellulosenitrat u. -acetat,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Öl, Erythrocyten) (Journ. Gen. Physiol. 4. 669—80. 20/7. [18/4.] 1922. Brooklyn, Long Island Coll. Hosp.) SPIEGEL.

**P. Goy**, *Wirkung von Mucorfiltrat auf die Entwicklung von Mikrobenkulturen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1579; C. 1923. I. 261.) Fügt man einige Tropfen Mucorfiltrat zu einem Nährboden und impft ihn dann mit Streptococcus, Bac. histolyticus, perfringens, sporogenes, diphtheriae, so erfolgt die Entw. viel schneller als bei der Kontrolle, das Endresultat ist dasselbe, Virulenz der Bakterien ist nicht gesteigert. Tuberkelbacillen werden im Wachstum nur gefördert, wenn das Filtrat zum PETROFFSchen Nährboden vor der Koagulation des Albumins zugesetzt wurde. Durch Erhitzen wird die erregende Substanz nicht beeinflusst, durch Ra-Strahlen vernichtet. (C. r. soc. de biologie 87. 1007—8. 4/11.\* 1922. Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

**Hans Engelhardt**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Sublimatwirkung auf Bakterien.* Die scheinbare rasche Wirksamkeit von  $\text{HgCl}_2$  beruht darauf, daß es von den Hüllschichten der Bakterien absorbiert wird und daher ihr Auskeimen in Nährböden verhindert, wenn man es nicht vorher entfernt. Die Befreiung der Keime von dem anhaftenden  $\text{HgCl}_2$  kann durch gründliches und langes Auswaschen in W. erfolgen, noch energischer und nach noch längerer Einw. von  $\text{HgCl}_2$  durch Behandlung mit Absorbentien (Kohle) oder durch chem. Umsetzung mittels Sulfiden. Die Auffassung, daß bei der Einw. von Sulfiden eine bereits im Innern des Bakterienleibes zustandegekommene Hg-Proteinverb. gesprengt und dadurch die Keimfähigkeit wieder hergestellt werde, ist nicht haltbar; die Sulfidentgiftung entzieht den Keimen ebenso wie die Kohlebehandlung lediglich das adsorbierte  $\text{HgCl}_2$ . Durch bloßes Auswaschen lassen sich Staphylokokken noch als lebensfähig erkennen, die 8 Stdn. in 0,1%ig. oder 2 Stdn. in 1%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. lagen, ebenso Milzbrandsporen, die 14 Tage in 5%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. bei 18° lagen. Noch nach 72 std. Einw. einer 1%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. lassen sich Staphylokokken durch Sulfidentgiftung als keimfähig nachweisen. Bei Anwendung der Entgiftung mit Kohle oder mit Sulfiden erweisen sich Milzbrandsporen als lebend, die 35 Tage in 0,1%ig., 25—33 Tage in 1%ig., 13—20 Tage in 3%ig., 11—17 Tage in 5%ig.  $\text{HgCl}_2$ -Lsg. bei 37° lagen. Danach kann dem  $\text{HgCl}_2$  eine rasche direkte Desinfektionswrkg. nicht zugesprochen werden. (Desinfektion 7. 63—65. November. 81—83. Dezember 1922.) BORINSKI.

**Alexander Fleming** und **V. D. Allison**, *Weitere Beobachtungen über eine in Geweben und Sekreten gefundene bakteriolytische Komponente.* (Vgl. FLEMING, Proc. Royal Soc. London, Serie B 93. 306; C. 1922. III. 455.) Der von FLEMING gezüchtete *Micrococcus lysodeikticus* erwies sich als besonders empfindlich gegenüber dem Lysozym. Es lassen sich aber Stämme dieses Mikroorganismus züchten, die gegenüber der lyt. Substanz aus den Geweben resistent sind. Die Resistenz ist gegenüber den Lysozymen verschiedenster Herkunft gleich groß. Die Lysozyme aus Tonsillen, Nieren, Darm, Magen, Nasenschleim usw. sind identisch. Bei der Lysozymwrkg. der Sekrete erfolgt die Zerstörung des Mikroorganismus nicht nach Analogie der Immunbakteriolyse, sondern nach Analogie des Bakteriophagen, d. h. es kommt nicht zu einer einfachen Bindung zwischen baktericider Komponente u. Bakterien, sondern nach der Lysis kommt es zu einer Überproduktion an lyt. Substanz. Der Nachweis des Bakteriophagenphänomens gelang mittels des Lysozyms



aus Tränenfl., die Steigerung des lyt. Vermögens war spezif. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 94. 142—51. 1/11. [16/6.] 1922. St. Mary's Hosp.) LEWIN.

**M. van Riemsdijk**, *Über die Beweglichkeit anaerober Bakterien und über eine neue Methode, diese Beweglichkeit erheblich zu verstärken.* (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 679—82. 12/8. [Mai] 1922. Amsterdam, Hyg. Lab. — C. 1922. IV. 1003.) LEWIN.

**A. Korff-Petersen**, *Über das Verhalten einiger sogenannter säurefester Bacillen im Körper des Meerschweinchens.* Gut säurefeste Bacillen ohne Unterschied der Pathogenität bewirken in der Bauchhöhle des Meerschweinchens eine starke Leukocytose und werden lebhaft phagocytiert. „Säurefeste“, die ihre Säurefestigkeit bei der Züchtung auf künstlichen Nährböden eingeübt haben, werden in der Bauchhöhle des Meerschweinchens im Verlauf einiger Stdn. wieder säurefest. Bei subcutaner Einverleibung läuft der Vorgang langsamer ab. Sie locken zunächst die weißen Blutkörperchen wenig an und werden erst nach dem Säurefestwerden phagocytiert. Werden gleichzeitig gut und schlecht säurefeste Bacillen eingespritzt, so werden die gut säurefesten fast elektiv phagocytiert. Das Säurefestwerden ist eine Funktion des lebenden Protoplasmas. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 273—90. 9/12. 1922. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Walter Strauß**, *Zur Frage der Virulenzsteigerung säurefester Saprophyten durch Tierpassagen.* Ausführlichere Darst. von Verss., über deren Ergebnisse bereits an anderer Stelle (HEYMANN und STRAUSS, Dtsch. med. Wchschr. 48. 999; C. 1922. III. 889) berichtet wurde. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 243—72. 9/12. 1922. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Emil Abderhalden und Walter Stix**, *Untersuchungen über die alkoholische Gärung mittels Hefezellen unter verschiedenen Bedingungen.* VIII. Mitteilung. Bildung von Glycerin beim Abfangen der Zwischenstufe Acetaldehyd durch Tierkohle. (VII. vgl. ABDERHALDEN, Fermentforschung 6. 162; C. 1922. III. 888.) Es wird durch neue Verss. die Steigerung der Glycerinausbeute mit der Menge zugesetzter Tierkohle (vgl. ABDERHALDEN u. GLAUBACH, Fermentforschung 6. 143; C. 1922. III. 887) bewiesen. (Fermentforschung 6. 345—47. 16/1. 1923. [18/8. 1922.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Margaret B. Mac Donald**, *Die Synthese von wasserlöslichem B durch Hefe, die in Lösungen aus gereinigten Nährstoffen gezüchtet ist.* (Vgl. MAC DONALD u. Mc COLLUM, Journ. Biol. Chem. 45. 307; C. 1921. I. 741.) Fünf verschiedene Hefearten, die auf einer aus W., Rohrzucker,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  zusammengesetzten Nährlsg. gezüchtet wurden, enthielten, wie Verfütterung an Ratten zeigte, Vitamin B, und zwar anscheinend nicht weniger als die gleichen Hefearten, auf vitaminhaltigen Nährböden wie Melasse-, Pepton- und Malzlgg. gezüchtet. Das Vitamin B muß also durch die Hefezellen gebildet worden sein. (Journ. Biol. Chem. 54. 243—48. Oktober. [11/8.] 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

**C. Gessard und A. Vaudremer**, *Verschiedene Kulturmethoden des Tuberkelbacillus.* Es ist Vf. gelungen, Tuberkelbacillen in Nährböden ohne Glycerin zu züchten. Die Lsgg. wurden auf Kartoffel, Lampendocht, Taschentuch oder Fließpapier gegossen, und zwar eine Abkochung von 500 g Fleisch in 1000 ccm W., 2%ig. Peptonwasser, in dem die Eiweißsubstanzen durch Pankreassaft abgebaut waren; oder Kartoffeln wurden nur mit dest. W. übergossen, oder mit einer Fl., die nur  $\text{NH}_4$ -Succinat, oder noch  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  enthielt. Läßt man Kartoffel usw. fort und benutzt die von GESSARD (Ann. Inst. Pasteur 6. 809. 15. 818) früher angegebenen fl. Nährböden, so ist die Entw. sehr langsam u. wird auf Zusatz von Glycerin sofort schneller. Die Bacillen gedeihen noch in 40%ig. dest. Glycerinwasser oder in Leitungswasser, das 5% Glycerin enthält. Sie wurden bei



35—37° gehalten u. reagierten gegen Lackmus neutral. Es entwickelten sich typ. u. atyp. Formen, in den ersten 3 Pfl. + Kartoffel verloren die Bacillen ihre Säurefestigkeit. (C. r. soc. de biologie 87. 1012—14. 4/11.\* 1922.) SCHMIDT.

**Bruno Lange**, *Untersuchungen über die experimentelle Tuberkulose bei weißen Mäusen*. Bei tuberkuloseinfizierten Mäusen konnten Überempfindlichkeitserscheinungen nicht sicher nachgewiesen werden. Durch vergleichende Prüfung der Wrkg. humaner und boviner Tuberkelbacillenstämme bei intravenöser Verimpfung auf weiße Mäuse konnten Unterschiede im Verh. beider Typen nicht festgestellt werden, der Mäusevers. kommt daher für eine Typentrennung praktisch nicht in Frage. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 229—42. 9/12. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH.“) BO.

**M. Kirchner**, *Experimentelles zur Prüfung der Frage, inwieweit der Lupus auf humaner oder boviner Infektion beruht*. Vf. hat das Material von 35 Lupusfällen untersucht. In 12 Fällen war das Ergebnis negativ. Von den mit positivem Erfolg verimpften 23 Hautstückchen ergaben 11 den Typus humanus, 12 den Typus bovinus. Der Untersuchungsgang wird beschrieben. Bei der Züchtung der Tuberkelbacillen erwies sich der Eiernährboden dem Glycerinserum bei weitem überlegen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 447—81. 9/12. 1922. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH.“) BORINSKI.

**H. Happe**, *Zur Frage des Durchgangs der Pfeifferschen Influenzabacillen durch Berkefeldfilter*. Es gelang in 51 Filtrationsverss. 8mal, die Influenzabacillen im Filtrat nachzuweisen. 6 von 12 Berkefeldkerzen ließen Keime passieren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 130—34. 9/12. 1922. Halle a. S., Hyg. Inst. der Univ.) BORINSKI.

**P. Schmidt und W. Jentsch**, *Neue Untersuchungen zur Frage des Grippeerregers*. Die Entstehung der meisten Grippefälle ist auf den PFEIFFERSCHEN Bacillus zurückzuführen, jedoch spielen zweifellos auch andere Erreger eine wichtige Rolle. Vielleicht liegen gerade in der Symbiose von PFEIFFER-Bacillen und Kokken die Gründe einer hohen Virulenzsteigerung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 123—29. 9/12. 1922. Halle a. S., Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Gerhard Elkeles**, *Zur Influenzafrage. (Mit besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses zur croupösen Pneumonie.)* Während bei den Grippebronchopneumonien stets der Influenzabacillus nachgewiesen werden konnte, fand er sich bei den croupösen Pneumonien unter allen Fällen nur einmal. Die Influenzapneumonie und die croupös-fibrinöse Lobärpneumonie sind getrennte, voneinander unbeeinflusste, auf einen verschiedenen Erreger zurückgehende Krankheiten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 135—60. 9/12. 1922. Charlottenburg-Westend, Unters.-Amt für ansteckende Krankh.) BORINSKI.

**Walther Krantz**, *Spirochätenkulturen in salvarsanhaltigem Nährboden*. Neosalvarsan, dem Nährboden zugesetzt, tötete Syphilisspirochäten selbst nach Wochen im Glase nicht ab u. verhinderte nicht die Vermehrung derselben. Die Neosalvarsankonz. im Nährboden wurde bis auf 1:5000 gesteigert. (Münch. med. Wchschr. 69. 1782—83. 29/12. 1922. Köln, Univ., Hautklin.) FRANK.

**F. Plaut und P. Mulzer**, *Über die Wirkung verschiedener Spirochätenstämme auf Liquor und Nervengewebe von Kaninchen, insbesondere nach Überimpfung auf Hirnrinde menschlicher Paralytiker*. Trotz aller Ähnlichkeit der Kaninchenkrankungen geimpfter Tiere mit der menschlichen Paralyse wollen Vf. nicht behaupten, daß solche Kaninchen tatsächlich an Paralyse erkrankt gewesen sind. Sie legen das Hauptgewicht auf die Tatsache, daß sie durch Überimpfung mit menschlicher paralyt. Hirnrinde bei Kaninchen eine Erkrankung des Nervensystems erzeugen und über bisher 3 Passagen fortführen konnten, die sich histolog. durchaus von einem nervösen Krankheitsprozeß unterschieden, der sich nach Verimpfung eines von sekundärer Syphilis herrührenden, neurotrophen Spirochätenstammes entwickelte.



(Münch. med. Wechschr. 69. 1779—81. 29/12. 1922. München, Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatrie.)

FRANK.

Louis Freedman und Casimir Funk, *Nährstoffaktoren beim Wachstum von Hefen und Bakterien*. I. *Vitamine*. In Rindfleisch, Rinderherzabkochung, Pepton und autolysierter Bierhefe sind Stoffe vorhanden, welche das Wachstum hämolyt. Streptokokken und Hefezellen außerordentlich fördern. Die wirksamen Substanzen werden aus den Lsgg. dieser Stoffe durch Schütteln mit Fullererde oder einem Kohlenpräparat „Norit“ fast völlig, weniger gut mit LLOYD'S Reagens adsorbiert. Durch Extraktion der Fullererde mit 10%ig. Barytwasser oder des Norits mit Eg. kann die wirksame Substanz aus den Adsorptionsmitteln wieder extrahiert u. nach Entfernen des Ba mit  $H_2SO_4$  bzw. Neutralisieren des Eg. mit NaOH konz. werden. Aus autolysierter Hefe kann auf diese Weise das Vitamin D fast ganz frei von Vitamin B gewonnen werden. Die aus der Rinderherzabkochung gewonnene, das Wachstum von Hefe und Bakterien fördernde Substanz ist auch vitaminartiger Natur, aber weder mit Vitamin D noch mit Vitamin B identisch. Im Rindfleisch und Rinderherzen ist noch eine für das Wachstum hämolyt. Streptokokken bedeutungsvolle Substanz enthalten, die mit dem Hämoglobin zusammenhängen muß. (Journ. Metabol. Res. 1. 457—68. April [15/2.\*] 1922. New-York, Columbia- Univ.)

ARON.

Louis Freedmann und Casimir Funk, *Nährstoffaktoren beim Wachstum von Hefen und Bakterien*. II. *Eiweißhydrolysate*. (I. vgl. vorst. Ref.) In hydrolysiertem, gereinigtem Casein, Hefeneiweiß und Edestin finden sich Stoffe, welche dem Vitamin aus Bierhefe vergleichbar oder mit ihm ident. sind und das Wachstum hämolyt. Streptokokken ausgesprochen fördern. Hydrolysate von Eieoglobulin, Lactalbumin und Hordein enthalten Spuren, andere Eiweißkörper aber gar nichts von diesen Stoffen. Sie sind kein Bestandteil des Eiweißmoleküls, ihre Menge hängt von den physikal. und adsorptiven Eigenschaften der Eiweißkörper, sowie der Art ihrer Darst. und Reinigung ab. Um die Menge dieser wirksamen Substanzen vergleichend zu bestimmen, wird empfohlen, mit der SÖRENSEN'Schen Indicatorenmethode die Änderung der  $[H^+]$  der Nährböden zu messen, welche durch das Bakterienwachstum hervorgerufen wird und um so größer ist, je stärker das Wachstum ist. (Journ. Med. Res. 1. 469—80. April [16/2.\*] 1922. (New York, Columbia Univ.)

ARON.

Carolyn S. Meek und Charles B. Lipman, *Über die Beziehung der Reaktion und des Salzgehaltes des Mediums zu nitrifizierenden Bakterien*. Zur Nährlg. von Nitritbildnern wurde 1 g  $(NH_4)_2SO_4$  pro Liter, zu Nitratbildnern 1 g  $NaNO_2$  pro Liter hinzugesetzt. Schwankende Mengen von NaOH und  $H_2PO_4$  wurden den Kulturen zugesetzt, um eine größere Breite der  $[H^+]$  u.  $[OH^-]$  zu erzielen. Es zeigte sich, daß beide Gruppen nitrifizierender Bakterien äußerst hoher  $[OH^-]$  widerstehen können (bis zu  $pH = 13.0$ ). Kein anderer Organismus zeigte eine höhere Resistenz gegenüber alkal. Rk. Bei ihrer Tätigkeit reduzieren die nitrifizierenden Bakterien  $pH$  des Mediums zu 10.3. Nach der alkal. Seite wird die Nitrifizierung bei  $pH$  unterhalb 5.4 gehemmt. Die Nitratbildner sind etwas resistenter gegen alkal. Rk. als Nitritbildner. Für die Oxydation des Nitrits liegt das Optimum bei  $pH$  10.0. Der Einfluß von NaCl,  $Na_2CO_3$  u.  $Na_2SO_4$  war der Art, daß NaCl u.  $Na_2CO_3$  ungefähr die gleiche Toxizität besaßen.  $Na_2SO_4$  war weit weniger toxisch. Im allgemeinen zeigte sich eine relativ hohe Toleranz gegenüber Salzen. (Journ. Gen. Physiol. 5. 195—204. 20/11. [30/5] 1922. Berkeley, Univ. of California.) LEWIN.

E. B. Fred und A. Davenport, *Der Einfluß von organischen N-Verbindungen auf nitratbildende Organismen*. In 1%ig. Fleischextraktlg. werden nitratbildende Organismen (isoliert von verschiedenen Bodentypen) schnell getötet. In Lsgg. von Urin, Pepton, Fleischbrühe wird ihre Fortpflanzungsfähigkeit aufgehoben. Die



Oxydation von Nitrit in Kulturen, denen kleine Mengen von organ. N zugefügt wurden, geht schnell von statten. Gelatine, Pepton, Casein, Magermilch, Fleischbrühe und Fleischextrakt (? Ref.) zeigen keine Beeinträchtigung der nitratbildenden Organismen Aspargin,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  verzögern die Oxydation. (Soil Science 11. 339. 1921; BIED. Ztschr. f. Agrik.-Ch. 52. 15—16. Jan. Ref. PABST.) BERJU.

Et. Burnet, *Über die Beziehungen zwischen dem Bacillus abortus (Bang) und dem Micrococcus melitensis*. Da die beiden Bakterien sich weder morpholog. noch kulturell, noch auch bzgl. Pathogenität u. Immunität scharf voneinander trennen lassen, hat Vf. die Bk. auf Kulturfiltrate untersucht. Auch hier hat sich am Meerschweinchen für beide Bakterien gleiche Rk. ergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 790—93. 30/10.\* 1922.) SCHMIDT.

A. Besson und G. Ehringer, *Über einen neuen Bacillus, der aus den Austern isoliert wurde*. Aus gesunden Austern haben Vf. nahezu in Reinkultur ein Bacterium isoliert, das große Ähnlichkeit mit dem Typhusbacillus hat, Bac. ostrei genannt. Er ist ein Stäbchen von der Gestalt des Bact. coli, gramnegativ, zeigt in jungen Bouillonkulturen lebhaft Bewegung, hat 2—4 ziemlich lange, etwas gebogene, schwer färbbare Cilien. Bei gewöhnlicher Temp. oder  $37^\circ$  entwickelt er sich schnell, nicht aber bei  $0^\circ$ . Auf Agar bildet er ähnliche Kulturen wie Bac. typhosus, in Bouillon Streifen mit bleibender Trübung, in Peptonwasser ist das Wachstum geringer. Gelatine wird schnell verflüssigt; Milch wird nicht koaguliert, auf Kartoffeln Kultur wenig sichtbar, auf geronnenem Serum dichtes bräunliches Wachstum. — Auf lackmushaltigem Agar werden Glucose, Lävulose, Maltose, Glycerin gespalten, Mannit u. Saccharose langsamer, Lactose u. Dulcitol gar nicht; keine B. von Gas oder Indol, dagegen B. von  $\text{H}_2\text{S}$ ; Pb-haltiger Agar wird in 2 bis 4 Tagen geschwärzt. Bac. ostrei ist ausgesprochen halophil, wächst noch auf Peptonwasser, das 10% NaCl enthält. Er wächst auf Agar, der mit Typhus- oder Colibacillen geimpft war, u. umgekehrt. — Er ist für die Laboratoriumstiere weder intraperitoneal noch intravenös oder subcutan, auch in großen Dosen, pathogen. (C. r. soc. de biologie 87. 1017—18. 4/11.\* 1922. Paris, Hôpital PERCY.) SCHMIDT.

A. Ukil, *Ein Ödem erzeugendes anaerobes Bacterium bei Appendicitis*. In einem Fall von ulceröser Appendicitis hat Vf. aus der Darmschleimhaut, der Submucosa u. den subperitonealen Gefäßen in großer Menge ein anaerobes Bacterium isoliert, das große Ähnlichkeit mit B. perfringens u. B. oedematicus hat. Es mißt 2—8:1,1  $\mu$ , ist grampositiv, bildet schnell subterminale ovale Sporen. Es entwickelt sich am besten in einfacher oder glucosehaltiger MARTINScher Bouillon. Proteine werden im allgemeinen nicht angegriffen, Gelatine verflüssigt; Glucose, Lävulose u. Maltose werden gespalten, Galaktose u. Inulin schwach, Rohrzucker, Lactose, Arabinose, Mannit, Dulcitol u. Glycerin gar nicht angegriffen. Indol erscheint in den Kulturen nach 48 Stdn., keine B. von Skatol; nach 24 Stdn. sind die Kulturen noch neutral, nach 48 Stdn. sauer. Besonders in Peptonwasser bildet sich ein sehr unangenehmer Geruch. Neutralrot wird reduziert, Fluorescenz tritt nach 24 Stdn. auf. Auf Galle oder 2%ig. Glucosebouillon, die 5%ig. Milchsäure enthält, wächst der Bacillus nicht. — Bei Mäusen und Meerschweinchen entstehen nach intramuskulärer Injektion ödematöse, nicht gashaltige Tumoren, die nach einigen Tagen wieder verschwinden. Selten Exitus. Ähnlich wirkt das zentrifugierte oder filtrierte Toxin. Immunisiert man Kaninchen mit den unbehandelten oder erhitzten Bakterien, so erhält man ein Serum, das mit n. Pferdeserum, Antiperfringens-, Antioedematicus- oder Antiserum gegen malignes Ödem nicht reagiert. (C. r. soc. de biologie 87. 1009—10. 4/11.\* 1922. Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

Karl H. Erb und Rudolf Wigand, *Ein Fall von Varietät des Aktinomykoseerreger*. Beschreibung eines Falles von Aktinomykose, als dessen Ursache eine Mischinfektion von 2 Stämmen erkannt wurde, die weitgehende morpholog., biolog.



und chem. Teilanalogien mit einer Anzahl der bekannteren Aktinomykosearten bezw. -variationen zeigten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 174—91. 9/12. 1922. Marburg a. L., Chirurg. Klin. u. Hyg. Inst. d. Univ.) **BOBINSKI.**

### 3. Tierchemie.

**Alma J. Neill**, *Ein Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit gewisser Stoffe, insbesondere Nahrungsstoffe, Enzyme und Proenzyme.* Die Diffusion von Neutralfetten und Fettsäuren durch Kollodiummembranen wird ebenso wie ihre Resorption im Darmkanal durch Gallezusatz beschleunigt. Glycerin diffundiert schneller als Ölsäure, Palmitinsäure oder die Na-Seifen dieser Fettsäuren. Monosaccharide diffundieren durch Kollodiummembranen rascher als Disaccharide, diese wieder rascher als Polysaccharide, kräftig wirkende salin. Abführmittel rascher als schwach wirkende. Harnstoff diffundiert von allen untersuchten Stoffen am raschesten, Glykokoll schneller als Alanin, Essigsäure rascher als Propionsäure. Ptyalin, Katalase und Pepsinogen diffundieren durch Kollodiummembranen nicht Pepsin, Trypsin u. Trypsinogen diffundieren, letzteres rascher als Trypsin. (Amer. Journ. Physiol. 57. 478—95. 1/10. [5/5.] 1921. Illinois, Physiol. Univ.-Lab.) **ARON.**

**A. Fodor**, *Untersuchung des polypeptidspaltenden Fermentsystems in Pankreaspreßsäften. Die Einwirkung von Pflanzenschleim auf Fermentauszüge der Pankreasdrüse.* (Vgl. Fermentforschung 3. 193; C. 1920. I. 471. Kolloid-Ztschr. 29. 28; C. 1921. III. 736.) Nach der gleichen Methode, wie früher aus Hefeauszügen, ließ sich auch aus Pankreaspreß- u. -mazerationssäften eine *Phosphorprotein* von ganz ähnlicher, wenn auch weniger konstanter Zus. ausflocken. Besondere Verss. über eine Beteiligung der *Lipoid*e an der Fermentwrkg. führten zu dem Ergebnis, daß deren Hauptträger das Protein ist, daß aber die Lipoiden der Zelle die Suspendierbarkeit u. Verteilung des Fermentkolloides in große Oberflächen begünstigen. Verminderung der Aktivität des Proteins in den verschiedenen Fraktionen beruht hier so wenig wie beim Hefeprotein auf Zers. unter Abspaltung von Phosphorsäure, sondern nur auf kolloidchem. Veränderung. Die Änderungen im P- u. N-Gehalte beruhen darauf, daß sich bei späteren Fraktionen leicht P-freie Proteine des Saftes der Flockung beigesellen. — Vf. betont als seine Ansicht, daß der Kolloidcharakter für manche Fermente zwar maßgebend für die Wirksamkeit sei, aber nicht etwa die einzige Bedingung, daß vielmehr strukturellem Beschaffenheit eine korrelative Rolle spiele, daß jener auch nicht in allen Fällen für Fermente unerläßlich sei. (Fermentforschung 6. 269—85. 16/1. 1923. [13/7. 1922.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) **SPIEGEL.**

**G. Patein**, *Beitrag zum Studium der chemischen Zusammensetzung von dermoiden Cysten.* Vf. berichtet über die Zus. einer Cyste, als deren Hauptbestandteile Fettsäuren, Serin und Globulin festgestellt wurde. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 369—72. 16/11. 1922.) **BACHSTEZ.**

**L. Debucquet**, *Lithiasis der Parotis beim Menschen. Qualitative chemische Untersuchung eines Steines, der spontan durch den Stenonschen Ausführungsgang ausgestoßen wurde.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 25. 305; C. 1922. III. 277.) Der Stein ist ungefähr so groß wie 3 Stecknadelköpfe, wiegt 0,012 g, rund, glatt, hart und von bräunlicher Farbe. Auf dem Durchschnitt zeigt er einen weißlichen Kern. Cholesterinrk. und Murexidprobe negativ, Xanthoproteine positiv; Hauptbestandteil Ca. (C. r. soc. de biologie 87. 1079—81. 18/11.\* 1922.) **SCHMIDT.**

### 4. Tierphysiologie.

**W. M. Bayliss**, *Enzyme als Kolloide.* Betrachtung über die bisherigen Forschungen über die Beziehung der Fermentwrkg. zu den Gesetzen der Oberflächenwrkg. (Naturwissenschaften 10. 983—88. 17/11. 1922. London.) **LEWIN.**



**Amandus Hahn und Hugo Meyer, Über den Einfluß neutraler Alkalisalze auf diastatische Fermente.** 5. Mitteilung. (4. vgl. HAHN, Ztschr. f. Biologie 74. 217; C. 1922. III. 631.) Eine aus Pankreatin hergestellte gereinigte Pankreasdiastase verhielt sich gegen die Wrkg. von Neutralsalzen im Prinzip wie Pankreatin selbst und Speicheldiastase. Bei Verwendung von Acetatpuffer liegt das Optimum der Rk. für alle tier. Diastasen bei saurerer Rk. als bei Verwendung von Phosphatpuffer; ihre Wirksamkeit ist bei Verwendung von Phosphatpuffer größer als bei Acetatpuffer. Durch Neutralsalze wird das Optimum der Rk. ins Alkal., je nach der Natur des Salzanions, verschoben, bei Acetatpuffer mehr als bei Phosphatpuffer. Pankreas- und Speicheldiastase werden als das gleiche Ferment betrachtet. (Ztschr. f. Biologie 76. 227—46. 5/11. [3/4.] 1922. München, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

**John. H. Northrop, Über den Mechanismus des Einflusses von Säuren und Alkalien auf die Verdauung von Proteinen durch Pepsin oder Trypsin.** (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 487; C. 1922. III. 787.) Es soll weiter erhärtet werden, daß der Einfluß der Rk. auf die Hydrolyse vor allem der unmittelbaren Wrkg. auf die Proteine zuzuschreiben ist. Man kann den Ablauf der Verdauung von Gelatine, Casein und Hämoglobin durch Pepsin oder Trypsin aus der Menge der vorhandenen Proteinionen bestimmen. Das saure Salz dieser Proteine wird durch Pepsin, das alkal. durch Trypsin angegriffen. Stellt man den Ablauf der Verdauung als Funktion der  $p_H$  graph. dar, so erhält man eine Kurve, die mit der Dissoziationskurve für Proteine fast ident. ist. So fand sich auch für Edestin mit Globin, daß die alkal. Titrationskurve mit der Kurve für die Trypsinhydrolyse übereinstimmt. Die Titrationskurve liefert direkt die Menge ionisierten Proteins bis zum maximalen Wert. Die darauf folgende Abnahme nach der sauren Seite ließ sich bei den meisten Proteinen nicht verfolgen, da die Werte im Bereich zu hoher Säuerung lagen. Nach der alkal. Seite liegen die Verhältnisse sehr kompliziert, da offenbar 2 alkal. Salze gebildet werden; eine Gruppe von Säureradikalen wird nämlich bei  $p_H$  9, eine andere bei  $p_H$  11 oder 12 neutralisiert. Dies ist besonders deutlich bei Gelatine mit Casein. Alle Verdauungskurven lassen erkennen, daß die Rk. zwischen Protein und Enzym eine Funktion der Konz. an ionisiertem Protein darstellt. Pepsin reagiert mit positiv, Trypsin mit negativ geladenen Proteinionen. Der Verdauungsablauf zeigt ein Minimum am isoelekt. Punkt des Proteins, ein Maximum bei dem  $p_H$ , bei welchem das Protein sich mit Säure oder Alkali vollständig zu einem Salz umgewandelt hat. (Journ. Gen. Physiol. 5. 263—74. 20/11. [21/9.] 1922. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

LEWIN.

**C. Delezenne und Suzanne Ledebt, Über die Serienübertragung des proteolytischen Vermögens, das zu Beginn dem inaktiven Pankreassaft durch die Enterokinase übertragen wird.** Gibt man zu Pankreassaft Darmsaft oder -mazerat bei  $0^\circ$ , so erhält man eine größere Menge Trypsin als bei  $39^\circ$ , allerdings ist die Einw. erst nach 36—48 Stdn. beendet. Man weist das gebildete Trypsin nach, indem man eine Probe des Gemisches 5—15 Min. auf 2 ccm. einer 5%ig. Gelatinelsg. bei  $39^\circ$  einwirken läßt. Ist mit 0,002—0,003 ccm erreicht, daß die Gelatine bei  $7^\circ$  nicht mehr fest wird, so überträgt man  $\frac{1}{10}$  des Reaktionsgemisches auf  $\frac{9}{10}$  frischen Pankreassaft bei  $0^\circ$  und findet nun vollständige Aktivierung des Trypsins schon nach einigen Stdn. Diese Aktivierung haben Vff. in einer Reihe von 30 Passagen vorgenommen. Wird das Gemisch aber nur einige Minuten auf  $39^\circ$  erwärmt, so verschwindet diese Fähigkeit. Vff. schließen aus ihren Verss., daß sich in dem durch die Enterokinase aktivierten Pankreassaft eine Substanz findet, die selbst aktivierend auf das Trypsinogen wirkt. Das bei  $0^\circ$  gebildete Trypsin erweist sich häufig bei der Einw. auf Eieralbumin wirksamer als das bei  $39^\circ$  gebildete. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 779—81. 30/10.\* 1922.)

SCHMIDT.



**Gunnar Ahlgren**, *Beitrag zur Frage der Spezifität der Dehydrogenasen*. Für diese Hypothese von THUNBERG (Skand. Arch. f. Physiol. 40. 1; C. 1920. III. 390) bringt Vf. neue Beweise. Es sind mindestens 4 Gruppen von Dehydrogenasen zu unterscheiden: Sehr labile oder leicht extrahierbare für  $CH_3OH$ , A., Aceton, niedere Fettsäuren; gegen Auswaschen etwas widerstandfähigere für Citronen-, Apfel-, Wein-, Oxalessig- und Brenztraubensäure; nach erneutem Auswaschen bleiben die für Milch- und  $\alpha$ -Oxyglutarsäure; nach weiterem Waschen bis zum Verschwinden jeder Spontanred. (Methylenblau) sind nur noch die für Bernstein-, Glycerinphosphor- und  $\alpha$ -Ketoglutarsäure vorhanden. Von diesen haben Bernsteinsäure und Glycerinphosphorsäure wieder gesonderte Enzyme; aus Pferdemuskel geht mit  $\frac{1}{15}$ -n.  $KHCO_3$  nur die Succinodehydrogenase in Lsg.; die Glycerophosphorodehydrogenase bleibt in viel höherem Grade bei saurer Rk. aktiv (Meerschweinchenmuskel). Daß zwei Enzyme vorliegen, ist auch aus der bedeutend verkürzten Reduktionszeit für Methylenblau bei gleichzeitiger Einw. ersichtlich. Übereinstimmende Beobachtungen auch am Glaskörper des Kalbes. Ob die Enzyme für Bernsteinsäure und  $\alpha$ -Ketoglutarsäure verschieden sind, ist noch unentschieden. Die Oxydation der Methylbersteinsäure, die im Gegensatz zur Dimethyl-, Diäthyl- und den Methyläthylbersteinsäuren aktivierend wirkt, durch die Succinodehydrogenase ist noch nicht sichergestellt. (C. r. soc. de biologie 87. 1409—11. 23/12. [10/12.\*] 1922. Lund, Physiol. Inst. d. Univ.) WOLFF.

**Kurt Wolf**, *Die Verschlechterung der Nahrung in der Nachkriegszeit*. Mitteilung von Nährwertanalysen des Mittagessens der Tübinger und Stuttgarter Studentenspeiseanstalt, von Tübinger Gasthäusern und einer Stuttgarter Volksküche. Die an den verschiedenen Stellen gefundenen Durchschnittswerte schwankten zwischen 522 und 699 Cal., waren mithin durchaus unzureichend. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 48—67. 9/12. 1922. Tübingen, Hyg. Inst.) BORINSKI.

**Knipping und Kowitz**, *Untersuchungen über die Avitaminose beim Menschen*. Klin. Vortrag über durch Mangel an „Ergänzungsnährstoffen“ entstehende Nahrungsschäden. (Münch. med. Wchschr. 70. 46—47. 12/1. 1923. [22/11.\* 1922.] Hamburg, Univ., Med. Klin. u. Physiol. Inst.) FRANK.

**Georg Rosenfeld**, *Vitamine und Entfettungskur*. Bei dem fettlosen Entfettungsregime des Vf. zeigte sich nach den Kriegsjahren eine eigentümliche Depression und Weinerlichkeit der Patienten, die auf Zulage des Mohrrübenextraktes „Rubio“ verschwand. (Zentralblatt f. inn. Med. 44. 18—20. 13/1. 1923. [23/6.\* 1922.] ARON.

**Gladys Annie Hartwell**, *Brustsekretion*. IV. *Die Beziehung des Eiweißes zu anderen Nahrungsbestandteilen*. (III. vgl. Biochemical Journ. 16. 78; C. 1922. III. 90.) Mit verschiedenen Zusätzen pflanzlicher u. tier. Abkunft konnte die schädliche Wrkg. stark eiweißhaltiger Ernährung der Rattenmutter auf die saugenden Jungen verhindert werden. Nach Art dieser Zusätze u. nach Beeinflussung ihrer Wrkg. durch Behandlung mit Tierkohle gleicht die wirksame Substanz dem Vitamin B. (Biochemical Journ. 16. 825—37. [24/10.] 1922. London-Kensington, Kings Coll. f. Women.) SPIEGEL.

**George R. Cowgill**, *Ein Beitrag zum Studium der Beziehung zwischen Vitamin B und der Ernährung des Hundes*. Bei Hunden traten unter Ernährung mit einer Kost aus Casein, Zucker, Schmalz oder Butterfett, Knochenasche und Salzen Appetitlosigkeit, Erbrechen und Gangstörungen oder Lähmungen, besonders der Hinterbeine, auf. An Vitamin B reiche alkoh. Extrakte aus Weizenkeimlingen, Reiskleie und Bohnen, sowie Tomatensaft brachten rasche Besserung aller patholog. Erscheinungen. Das Schwinden des Appetits ist bestimmt auf den Mangel an Vitamin B zurückzuführen; die den Appetit fördernden Prodd. erwiesen sich auch bei polyneurit. Tauben als wirksam und heilend. (Amer. Journ. Physiol. 57. 420 bis 36. 1/10. [15/6.] 1921. New Haven, YALE Univ.) ARON.



**Cornelia Kennedy und Leroy S. Palmer**, *Hefe als eine Quelle von Vitamin B für das Wachstum von Ratten*. Ratten wurden mit einer aus gereinigtem Casein, Salzen, Butterfett, Agar u. Dextrin bereiteten Nahrung unter Zusatz verschiedener Hefearten gefüttert. Die Hefe war wirksamer, wenn sie getrennt vom Futter, als wenn sie mit diesem gemischt verfüttert wurde. Auch unter den günstigsten Bedingungen (10% Hefe zur Nahrung) war das Wachstum u. namentlich die Aufzucht der Tiere nicht ideal. Hefe ist nach Ansicht der Vf. kein besonders geeignetes Material als Quelle von Vitamin B. Durch Zusatz von 0,025–0,05 g N pro die in Form von Hefe wird das Wachstum nicht so stark gefördert wie durch 0,005 bis 0,01 g N in Form von Weizenkeimlingsextrakt. Es bedeutet unnütze Arbeit, die anderen Nahrungsstoffe erst sorgsam zu reinigen u. dann in der Hefe den gesamten Zellinhalt einer aktiv wachsenden Pflanze mit vielen unbekanntenen Bestandteilen zuzusetzen. (Journ. Biol. Chem. 54. 217–32. Oktober. [21/8.] 1922. St. Paul, Univ. of Minnesota.)

ARON.

**Harvey C. Brill**, *Die antineuritischen Eigenschaften eines Infusorienerdenextraktes von hydrolysiertem Reiskleieextrakt*. Alkoh. Extrakt aus Reiskleie wurde durch Erhitzen mit  $H_2SO_4$  hydrolysiert und dann portionsweise mit  $\frac{1}{10}$  japanischer Infusorienerde geschüttelt, die Infusorienerde abgesaugt, mit 5%ig.  $H_2SO_4$  gewaschen u. getrocknet. Die Infusorienerde adsorbiert nur einen Teil des antineurit. Vitamins, u. beim Lagern scheint die antineurit. Kraft abzunehmen. Das Verf. ist daher nicht verwendbar. (Philippine Journ. of Science 12. A. 199–206. Juli. [April.] 1917. Manila, Bureau of Science.)

ARON.

**Ernst Woenokhaus**, *Wachstums- und Entwicklungshemmung bei vitaminfrei ernährten jungen Ratten*. Wachsende Ratten wurden verschieden lange Zeit mit erschöpfend durch A. extrahierten Hundekuchen, zum Teil unter Zusatz von „Orypan“ als wasserlöslichem Vitaminfaktor B, zum Teil mit dem alkoh. Extrakt der Hundekuchen als fettlöslichem Vitaminfaktor A gefüttert. Auch bei Zusatz beider Stoffe gelang es nicht, die Ratten dauernd am Leben zu erhalten. Die durch die Fütterung schwer geschädigten Tiere zeigten mehrfach Keratomalacie. An den Organen ließ sich vor allem patholog.-anatom. eine Verspätung oder ein Stillstand der Nierenentw. feststellen. Am Magendarmtrakt, dem Pankreas, an den Geschlechtsdrüsen und der Thymus konnte Vf. keine deutlichen Veränderungen gegenüber n. Rattenorganen auffinden (vgl. auch MEYERSTEIN, VIRCHOWS Arch. f. Anat. u. Phys. 239. 350). (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 288–309. 18/10. [8/5.] 1922. Gießen, Med. Univ.-Klin.)

ARON.

**Bruno Leichtentritt**, *Klinische und experimentelle Barlowstudien*. Das Auftreten des kindlichen Skorbut, der BARLOWschen Krankheit, hängt ab von der Konst., von Ernährungsfaktoren und begünstigenden „barlowtropen“ Krankheiten, wie Lues, Ruhr, Tuberkulose. Bei barlowkranken Kindern findet sich oft schon im Vorstadium der eigentlichen Krankheit eine Verminderung der trypanociden Substanz im Bluterum, mit der Rekonvaleszenz steigt der trypanocide Serumtiter wieder. Dieses Schwinden der trypanociden Serumsbstanz ist aber keine für den Barlow spezif. Rk., sondern findet sich auch bei anderen schweren Nährschäden, ist aber sehr bemerkenswert, weil dadurch ätiolog. Zusammenhänge u. die Beziehungen zwischen Immunität u. Ernährung geklärt werden können. — Durch eingreifende Prozeduren (Erhitzen, Dialyse, Bestrahlung) wird die antiskorbut. u. die Bakterienwachstum fördernde Wrkg. des Citronensaftes in verschiedener Weise beeinflusst, so daß wahrscheinlich neben dem Faktor „C“ noch ein besonderer wachstumsfördernder Faktor „D“ im Citronensaft anzunehmen ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 29. 658–708. 18/10. [3/7.] Breslau, Univ.-Kinderklin.)

ARON.

**G. Mouriquand und P. Michel**, *Über den antiskorbutischen Wert sterilisierten Citronensaftes und über die Frage der für den Stoffwechsel notwendigen Dosen des*



*antiskorbutischen Stoffes.* Dosierte man den zur entsprechenden Nahrung gegebenen sterilisierten Saft (vgl. C. r. soc. de biologie 85. 470; C. 1921. III. 1508), so zeigt sich, daß nach 5—10 ccm der Skorbut in ca. 24 Tagen auftritt, nach 20 ccm in 31—36; nach 40 ccm sind am 63. Tage noch keine anatom. Skorbutanzeichen festzustellen. 30—40 ccm des sterilisierten Saftes entsprechen an antiskorbut. Wrkg., wenigstens für 60 Tage, also den für diese Zeit üblichen 2—3 ccm des rohen Saftes. (C. r. soc. de biologie 87. 1403—4. 23/12. [18/12.\*] 1922.) WOLFF.

**G. Monrivaud und P. Michel,** *Nicht antiskorbutische Unterstützungsmittel der antiskorbutischen Substanz.* (Vgl. vorst. Ref.) Fügt man in Meerschweinchenvers. der Gerstennahrung noch getrocknetes Heu hinzu, so wird die Wrkg. des antiskorbut. (auch des sterilisierten) Citronensaftes erheblich erhöht. Ursache ist nicht etwa eine spezif. antiskorbut. Wrkg. des Heues, sondern eine Verbesserung der Ernährung an und für sich durch Zufuhr von in der Gerste fehlenden notwendigen Nährsubstanzen, wodurch der sonst an sich bei reiner Gerstennahrung schnell eintretende Verfall stark verzögert wird. Werden z. B. 30 g Gerste + 10 g Heu + 5 ccm sterilisierten Citronensaftes verfüttert, so tritt der Skorbut erst am 77. Tage statt am 24. auf. (C. r. soc. de biologie 87. 1404—7. 23/12. [18/12.\*] 1922.) WOLFF.

**H. Borntau und O. Juliusburger,** *Über Vitaminose.* Mit *Vitaminose*, einem aus fein zerteilten Getreidekeimen und getrocknetem Spinat nach besonderem Verf. hergestellten Präparat (Hersteller Dr. KLOPPER, Dresden-Leubnitz) wurden bei Behandlung der sogenannten Avitaminosen gute Resultate erzielt. Es bewährte sich auch als Roborans. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1703—4. 22/12. 1922. Berlin.) FR.

**Ritsuro Kimura,** *Ermüdungsstudien bei genau bemessener körperlicher Arbeit.* Vf. berichtet über vergleichende Prüfungen der verschiedenen Ermüdungsmeßmethoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit bei körperlicher Arbeit. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die verschiedenen Methoden wohl einen gewissen Schluß auf die Abnahme der Leistungsfähigkeit einer Einzelperson zulassen, daß jedoch hierbei erhebliche Schwierigkeiten bestehen. Ganz unzulässig ist es dagegen, die ermüdende Wrkg. einer bestimmten Arbeitsmenge im allgemeinen dadurch bestimmen zu wollen, daß man aus der Zahl der Arbeiter einzelne herausgreift u. an ihnen Ermüdungsmessungen vornimmt. Für diesen Zweck sind nur Massenunters. brauchbar, und dafür sind wieder die besprochenen Methoden nicht geeignet. Eine 2 bis 3% CO<sub>2</sub> enthaltende Luft bewirkt, wenn genügend O<sub>2</sub> vorhanden ist, keine Herabsetzung der Ergographenleistung. Erst bei schwerer Arbeit vermag ein solcher CO<sub>2</sub>-Gehalt die Leistungsfähigkeit zu vermindern. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 68—122. 9/12. 1922. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Marcel Labbé und Floride Nepveux,** *Die Stickstoffausscheidung während des Fastens.* Bei strengem Fasten auch ohne Aufnahme von W., beobachtet man einen geringen Rückgang in der N-Ausscheidung gegenüber der Norm. Am 4. Tage findet sich ein Maximum, dann ist auch bei Aufnahme von W. weiterer Rückgang bis zum 8. Tage, an dem ein neues, aber niedrigeres Maximum auftritt. In den folgenden 14 Tagen wird etwas Bier, Limonade oder Citronensaft aufgenommen, wodurch die N-Ausscheidung vermindert wird. Im ganzen hat der Hungerzustand 40 Tage gedauert. In der letzten Periode, wo nur W. aufgenommen wurde, hat die N-Ausscheidung wieder zugenommen. (C. r. soc. de biologie 87. 1022—24. 4/11.\* 1922.) SCHMIDT.

**Hugo Wilhelm Knipping,** *Hypophyse und Fettsucht.* Im Anschluß an die Arbeit von PLAUT (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 139. 285; C. 1923. I. 262) wird über weitere 15 Fälle von Fettsucht berichtet, bei denen die spezif.-dynam. Wrkg. zu niedrig war, auch sonst meist noch hypophysäre Störungen vorlagen. Nach oraler Zufuhr von *Präphyson*, einem aus Hypophysenvorderlappen hergestellten Präparat



(VON PASSEK u. WOLF, Hamburg), ging die spezif.-dynam. Wrkg. prompt in die Höhe, wodurch die enge Beziehung zwischen dieser und der Hypophyse bestätigt wurde. Letztere wirkt auf den Stoffwechsel so ein, daß sie die Steigerung nach der Nahrungsaufnahme in irgend einer Weise beherrscht. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 12—13. 5/1. Hamburg, Univ., Physiol. Inst.)

FRANK.

**Rahel Plaut**, *Über den Stoffwechsel bei der Wärmeregulation*. (Vgl. PLAUT u. WILBRAND, Ztschr. f. Biologie 74. 191; C. 1922. III. 444.) Für die chem. Wärmeregulation sind von grundlegender Bedeutung die Muskeln und die Leber. Die n. Gaswechselkurve des Hundes, die die Beziehungen zwischen  $O_2$ -Verbrauch und Außentemp. angibt, läßt sich als eine Summation von 3 Funktionen auffassen: 1. Der R. G. T.-Kurve, welche die Abhängigkeit des Gaswechsels von der Körpertemp. angibt. Sie steigt bei ansteigender Temp. nach der VAN'T HOFF'schen Regel an, hat aber im Gebiet der n. Körpertemp. ein nur ganz leicht ansteigendes Plateau und endet bei  $41,5^\circ$ . — 2. Der in der Leber lokalisierten chem. Wärmeregulation, einer bei ansteigender Außentemp. abfallenden Geraden, nur im Bereich von 10 bis  $25^\circ$  nachweisbar. — 3. Den Muskelrkk., in der Kälte Zittern, das einen außerordentlich steilen Anstieg der  $O_2$ -Kurve bedingt, und in der Wärme „Hacheln“, dessen  $O_2$ -Verbrauch sich je nach seiner Intensität richtet. — Durch Zerstörung der Nervenverb. der Leber, des Plexus hepaticus, fällt die Leberregulation fort. Curaresierte Tiere verfügen über ein beschränktes Maß von chem. Wärmeregulation. Nach Zerstörung des Plexus hepaticus macht Curare vollständige Poikilothermie. Neben den genannten 3 Faktoren sind andere, wie z. B. der Muskeltonus, für die Stoffwechselfvorgänge bei der Wärmeregulation nur von ganz untergeordneter Bedeutung. — Trotzdem ist der Muskeltonus von der Temp. abhängig; er ist in der Wärme bei Mensch, Hund, Katze, Meerschweinchen herabgesetzt, in der Kälte bei den Tieren, aber nicht beim Menschen, gesteigert. Die Wärmerschaffung der Muskeln läßt sich vom Wärmezentrum her auslösen, sie fehlt beim decerebrierten Tier. (Ztschr. f. Biologie 76. 183—212. 5/11. [25/3.] 1922. Hamburg, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

**E. Coulaud**, *Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Thyreoiden des erwachsenen Kaninchens*. Bestrahlt man die Thyreoiden erwachsener Kaninchen mit schwachen Dosen Röntgenstrahlen, so beobachtet man Verminderung des Kolloids. Bei stärkeren Dosen, von ca. 100 H an, sieht man Veränderungen des Epithels, Rückbildung der Follikel, aber keine Hyperplasie des Bindegewebes. Von ungefähr 110 H ab treten Hautentzündungen auf, von 160 H an tiefe Ulcerationen. (C. r. soc. de biologie 87. 1014—16. 4/11.\* 1922. Paris, Hôpital LAËNNEC; Inst. PASTEUR.)

**Herbert Strecker**, *Experimenteller Beitrag zur Frage der Liquorzirkulation beim Menschen*. Endolumbal einverleibte Agentien gelangen beim Menschen mit einer zeitlich umschriebenen Geschwindigkeit, die wohl prakt. einer aktiven Liquorzirkulation gleichzusetzen ist, zum Gehirn. Manche Substanzen wirken auf dem Liquorwege mehr als 100 mal so intensiv als auf dem Blutwege. Es erscheint möglich, daß in Zukunft auf endolumbalem Wege Einww. auf das Zentralnervensystem ausgeübt werden können, welche bisher auf anderem Wege nicht möglich waren. (Münch. med. Wchschr. 69. 1726—28. 15/12. 1922. Würzburg, Univ., Psychiatr. Klin.)

FRANK.

**Kupferberg**, *Neue Wege in der Krebsbehandlung*. Klin. Vortrag über Anwendung radioaktiver Dauerbestrahlung mit *Doramad*, einer wss. Lsg. von Th X, (Herst. Auergesellschaft, Berlin), mit der ein resorbierbarer Stoff in Capillarform imprägniert wird. Mit diesen Capillaren wird der Tumor multipel gespickt. Eine gleichfalls von den Auerwerken hergestellte sterile Aufschwemmung von unl. Radiothor wurde in zugängliche Krebstumoren injiziert. Die Erfolge waren



sehr ermutigend. (Münch. med. Wchschr. 70. 6—7. 5/1. 1923. [18/11.\* 1922.] Mainz, Hebammenlehranst.)

FRANK.

**A. Borrel, A. de Coulon und L. Boez,** *Wirkung verschiedener Metalle (besonders des Bleis) auf den Ratten implantierte Tumoren durch die Ionotherapie.* (Vgl. BORREL u. COULON, C. r. soc. de biologie 86. 1096; C. 1922. III. 935.) 14 Tage, nachdem Ratten Ssrkome implantiert waren, wurden die Tiere der Ionotherapie unterworfen. Untersucht wurden: KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Das letzte Salz erwies sich schon nach der ersten Behandlung als giftig. Am wirksamsten war Pb, von 10 Ratten wurde bei 8 Rückbildung des Tumors beobachtet. Die Tiere zeigten sich auch gegenüber neuen Transplantaten refraktär. (C. r. soc. de biologie 87. 1118—21. 25/11.\* 1922.)

SCHMIDT.

**P. Wolff,** *Zur Herzwirkung der Alkohole in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution.* An ausgeschnittenen, nach STRAUB isolierten Froschherzen wird die Giltigkeit des RICHARDSONSchen Gesetzes für Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol bestätigt. Die Wrkg. dieser Alkohole ist auch bei Konz., die zum Stillstand führen, reversibel; A. und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH üben nach Wiederbelebung eine deutlich exzitierende Wrkg. aus. Dauerschädigung ist nicht zu beobachten. Der Kontraktionszustand ist bei CH<sub>3</sub>OH diastol. u. nimmt mit steigender, homologer Reihe eine mehr systol. Richtung an. (Biochem. Ztschr. 132. 480—84. 14/11. [21/6.] 1922. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.)

WOLFF.

**O. Platz,** *Über die Wirkung des Adrenalins.* (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 1895; C. 1922 III. 1141.) Nach intravenösen Adrenalininjektionen trat fast stets Blutdrucksteigerung ein mit nachfolgendem Absinken, bei höheren Dosen unter den Ausgangswert. Die kleinste sicher wirkende Dosis war 0,005 mg. Bei subcutaner Einspritzung trat in 94% Druckerhöhung ein, die kleinste wirksame Gabe betrug 0,1 mg. Atropin oder Papaverin mit Adrenalin gleichzeitig gegeben, bewirkten beträchtlichere Blutdruckerhöhung als Adrenalin allein. Der Blutzucker zeigte stets Zunahme um 0,004 bis 0,113% nach intervenöser, um 0,01 bis 0,095% nach subcutaner Einverleibung. Der NaCl-Gehalt stieg nach intravenöser Injektion um 0,02 bis 0,08%. Die Leukocytenzahl wurde bei subcutaner Anwendung stets erhöht. Rectale Einverleibung von Adrenalin bewirkte keine Rk., daher ist Zusatz von Adrenalin zu Tropfenläufen zwecklos. Die Verschiedenheit der Wrkg. bei subcutaner und intravenöser Anwendung ist nur durch örtliche Änderungen in den Resorptionsverhältnissen zu erklären. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 30. 42—64. 14/11. 1922. Magdeburg-Sudenburg, Krankenh.)

FRANK.

**L. Launoy und B. Menguy,** *Zahlenmäßige Angaben über r-Adrenalin, l-Adrenalin und über Adrenalon.* Das l-Adrenalin wie das aus den Nebennieren isolierte ist giftiger als Adrenalin u. 20mal giftiger als r-Adrenalin. Bei der Wrkg. auf Herz und Gefäße zeigt sich dieselbe Reihenfolge. (C. r. soc. de biologie 87. 1066—68. 18/11.\* 1922.)

SCHMIDT.

**I. Snapper,** *Über die Wirkung von Terpentinsabszessen bei septischen Zuständen.* In einigen sept. Fällen konnte Vf. nach Injektion von 1—2 ccm Terpentinöl den typ. lokalen Abszeß mit günstigem Einfluß auf den Allgemeinzustand feststellen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 776—84, 19/8. [April.] 1922. Amsterdam.) LEW.

**E. Starkenstein,** *Zur Wirkungsweise der Phenylchinolincarbonensäure.* Schlußbemerkung zur Polemik mit MENDEL (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1441; C. 1923. I. 264.) (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1677. 15/12. 1922. Prag, Dtsch. Univ., Pharmakol. Inst.)

FRANK.

**G. Lieschke,** *Leukotropin bei Ohrenkranken.* Die Wrkg. des Leukotropins (Phenylchinolincarbonensäure) als entzündungshemmendes Mittel wurde bei Mittelohrentzündungen nicht definitiv bestätigt. Erfolge u. Mißerfolge stehen im Verhältnis



9:7. Dagegen wirkten Injektionen mit Leukotropin außerordentlich schnell und anhaltend schmerzstillend. Wurden die Injektionen alle 1—2 Tage wiederholt, so gelang es, die Kranken fast schmerzfrei zu halten. (Dtsch. med. Wehschr. 49. 15—16. 5/1. Berlin, Univ., I. Hals-Nasen-Ohrenklin.) FRANK.

**H. Claude, J. Tinel und D. Santenoise**, *Einfluß einiger pharmakodynamischer Mittel auf den Augen-Herz- und den Solarisreflex. Atropin und Morphin* schwächen das vagoton. okulokardiale Phänomen oder heben es auf und lassen bisweilen ein leichtes sympathicoton. Solarisphänomen auftreten, das in verstärktem Maße durch *Adrenalin* hervorgerufen wird. *Physostigmin* erzeugt neben einem stärkeren erstgenannten Reflex einen schwächeren zweiten für die Dauer der ersten Minn.; *Pilocarpin* ruft zuerst den Augen-Herzreflex und dann unter dessen Abklingen den Solarisreflex hervor. Die Wrkg. der beiden letzteren Agentien ist also amphotrop. (C. r. soc. de biologie 87. 1347—49. 23/12.\* 1922.) WOLFF.

**O. Platz**, *Über die Wirkung des Pilocarpins*. Ausführliche Wiedergabe einer früheren Veröffentlichung (Klin. Wehschr. I. 2001; C. 1922. III. 1270). Ergänzend wird angeführt, daß zur pharmakolog. Prüfung des vegetativen Nervensystems nur intravenöse Injektionen zu benutzen sind. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 30. 189—98. 14/11. 1922. Magdeburg-Sudenburg, Krankenh.) FRANK.

**Cl. Gautier**, *Mydriatische Wirkung des schwefelsauren Eserins in hoher Dosis auf das enucleierte Froschauge*. Während kleine Dosen Eserinsulfat Myosis bewirken, beobachtet man nach großen Dosen am enucleierten Froschauge ebenso wie am Kaninchenauge Mydriasis. Die Erweiterung ist im allgemeinen schon nach den ersten 50 Minuten nachweisbar, ist aber weniger ausgeprägt und entsteht langsamer als nach *Adrenalin*. (C. r. soc. de biologie 87. 1129—30. 25/11. [20/11.\*] 1922. Lyon.) SCHMIDT.

**René Weitz und André Boulay**, *Pharmakologischer Bericht über ein kardiotonisch wirkendes Glucosid, das aus Thevetia nerifolia isoliert wurde*. Aus den entölten Früchten von *Thevetia nerifolia* JUSS (*Cerbera thevetia* L.) haben Vff. ein linksdrehendes amorphes Glucosid isoliert, F. 191°, swl. in W. 0,5 mg, subcutan einem Meerschweinchen injiziert, ist ohne Wrkg. 2 mg bewirken innerhalb 27 Min. Herztod; im allgemeinen scheint 4 mg pro kg die tödliche Dosis. — Bei chloralisierten Hunden entspricht die Wrkg. der des *Ouabains*, ist aber halb so stark. Bei intravenöser Injektion bewirken 0,34—0,48 mg pro kg in 1 Stde. Tod. Beim atropinisierten Hund tritt nur die Erhöhung des Blutdrucks auf; das Nierenvol. wird nicht vergrößert. (C. r. soc. de biologie 87. 1105—7. 25/11.\* 1922. Paris, Faculté de méd.) SCHMIDT.

**Neumann-Spengel**, *Anaphylaxie bei Proteinkörpertherapie*. Bericht über Eintreten eines anaphylakt. Shocks nach 1maliger Einspritzung von *Fulmargin*, einem eiweißfreien Präparat. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 1727. 29/12. 1922. Schwanheim a. M.) FRANK.

**F. Noc**, *Die Fortschritte in der Leprabehandlung*. Kritisches Sammelreferat. Besonders wird die Anwendung von *Chaulmoograöl* empfohlen. (Rev. d'Hyg. 44. 955—68. Nov. 1922.) BORINSKI.

**H. Busquet und Ch. Vischniac**, *Vorkommen eines stark vasokonstriktorisch wirkenden Stoffes im Besenginster*. Man sammelt die Pflanze während der Blütezeit und trocknet sie in einem warmen Luftstrom bei nicht über 40°. Die Blüten werden entfernt, der zerkleinerte Stengel wird zunächst mit Chlf., dann mit Ä. extrahiert. Der getrocknete, fein gepulverte Rückstand wird im Soxhlet mit W. extrahiert, bis die physiolog. Prüfung das Ende der Extraktion anzeigt, dann wird unter vermindertem Druck eingeeengt. In einer Menge, die 0,01 g der Pflanze entspricht, pro kg einem chloralisierten Hund intravenös injiziert, bewirkt das Prod. prompt Erhöhung des Blutdruckes und Verminderung des Nierenvol. Kaninchen



sind weniger empfindlich. Die Wrkg. ist ebenso gut am überlebenden Herzen wie am Lebenden, am Kaniichenohr, Hahnenkamm oder auf der menschlichen Haut zu beobachten; die mit einigen Tropfen injizierte Stelle unterscheidet sich durch ihre Blutleere scharf von dem umgebenden Gewebe. Bei Hämorrhagien bewirkt örtliche Applikation Verminderung oder Aufhören der Blutung. — Das Präparat ist an Stärke dem Adrenalin mindestens gleich, dem Ergotin (SEIGLE) 5-fach überlegen. — Wie aus den angestellten Verss. ließ sich auch nach der Methode NOLFS nachweisen, daß der Angriffspunkt des Präparates peripher liegt. (C. r. soc. de biologie 87. 1116—18. 25/11.\* 1922.)

SCHMIDT.

**Johannes Saenger**, *Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel des Kaninchens nach intravenöser Milchinjektion*. Nach intravenöser Injektion von frischer Kuhmilch oder des Milchpräparates „*Ophthalmosan*“ in Mengen von 1 bis 2 ccm pro kg steigen bei Kaninchen der respiratorische Gaswechsel und die Temp. (um 1—1,5°). Der respirator. Quotient und die Gesamtwärmeproduktion des Tieres nehmen zu. Nach 4—8 Std. erreichen Temp. u. Stoffwechsel meist wieder n. Werte. Bei Kaninchen, denen die Schilddrüse entfernt ist, ist der Anstieg der Temp. ebenso wie beim n. Tier, doch kommt es nicht zu einer Steigerung des respirator. Gaswechsels und der Wärmebildung. Aus der mangelnden Übereinstimmung zwischen Verlauf der Körpertemp. und Wärmeproduktion wird geschlossen, daß die Milchinjektionen die Wärmeabgabe hemmen. (Ztschr. f. Biologie 76. 301—14. 5/11. [28/4.] Leipzig, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

**P. Bru**, *Antisera gegen aus der Mark- und aus der Rindensubstanz der Nebennieren dargestellte Sera*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 1068; C. 1922. III. 1384.) Aus Mark- und Rindensubstanz der Nebennieren werden Sera hergestellt, die man Kaninchen intraperitoneal injiziert. Die ersten Injektionen mit dem Marksubstanzserum erzeugen lokales Ödem, das Blut dieser Tiere retrahiert sich nur sehr langsam bei der Gerinnung in vitro. In den Nebennieren zeigt der dem injizierten Serum entsprechende Teil reaktive Hypertrophie. — Die erhaltenen Antisera werden an mit Chloral behandelten Hunden geprüft. Das Antiserum gegen die Marksubstanz verstärkt den arteriellen Druck und beschleunigt etwas die Herzaktion; ihre Amplitude und der Atemrhythmus bleiben unbeeinflusst. — Das Antiserum gegen die Rindensubstanz vermindert den Blutdruck, die Herzaktion wird beschleunigt, die Systolen werden schwächer, größere Dosen vermindern die Zahl der Atemzüge. Injiziert man beide Antisera demselben Tier nacheinander, so ist die Wrkg. dieselbe. (C. r. soc. de biologie 87. 1068—71. 18/11.\* 1922. Toulouse, École vét.)

SCHMIDT.

**E. Hippke**, *Versuche über die experimentelle Diphtherieinfektion der weißen Maus*. Nach KOLLE u. SCHLOSSBERGER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 90. 193; C. 1920. III. 162) gelingt es mit großer Regelmäßigkeit, bei weißen Mäusen durch Impfung mit Diphtheriebacillen eine tödlich verlaufende Infektion hervorzurufen. Die Virulenzprüfung verschiedener Diphtheriestämme an weißen Mäusen zeigten, daß eine gewisse Empfänglichkeit der weißen Maus für Diphtheriebacillen besteht, daß wohl auch stärkere Dosen mit größerer Wahrscheinlichkeit töten als geringere; daß sich aber keine Regelmäßigkeit des Infektionsverlaufs feststellen läßt, und daß nur wenige Stämme, selbst in großen Dosen, diese Tiere zu töten vermögen. Bei Passageverss. konnte eine Virulenzsteigerung nicht beobachtet werden. Verss., diphtheriekranken Tiere durch gleichzeitige Behandlung mit Hypophysen- und Nebennierenpräparaten günstig zu beeinflussen, führten bisher zu keinen eindeutigen Ergebnissen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 432—446. 9/12. 1922. Berlin, Hyg. Inst. d. Univ.)

BORNSKI.

**M. Tiffeneau**, *Mydriatica und Myotica. Betrachtungen über die Beziehungen zwischen ihrer chemischen Struktur und ihrer physiologischen Wirkung*. II. (I. vgl.



Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 544; C. 1923. I. 371.) Fortsetzung und Schluß der Übersicht. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 583—92. 30/10. 1922. Paris, Med. Fakultät.) WOLFF.

**A. Willemse**, *Über die Behandlung der genuinen Epilepsie mit einer Kombination von Borpräparaten und Luminal*. Die Behandlung erfolgte mit einem Pulver folgender Zus.: Na. biborac. 750 mg, Acid. bor. 200 mg, Luminal 25 mg (4 Pulver täglich). Es werden günstige Erfolge ohne Nebenwrkg. berichtet; nur zweimal sah Vf. ein papulovesiculöses Ekzem als Folge der Borwrkg. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 2407—8. 17/6 [April.] 1922. Kerkrade, St. JOSEPH-Ziekenhuis) LEWIN.

**F. K. Kleine** und **W. Fischer**, *Bericht über die Prüfung von „Bayer 205“ in Afrika*. Das Präparat übt im Blut von Mensch und Tier starke Wrkg. auf jene Trypanosomenarten aus, die im Insekt am Schluß ihres Entwicklungsganges in die Speicheldrüsen eindringen, also auf die Erreger der Schlafkrankheit u. der Taetsekrankheit. Die Intensität der Wrkg. ist wechselnd nach der Virulenz der Trypanosomen und der befallenen Tiergattung. Da die Ausscheidung des Präparates aus dem Säugetierkörper allmählich erfolgt, so erstreckt sich sein Nutzen auf eine verhältnismäßig lange Zeitdauer. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1693—96. 22/12. 1922.) FRANK.

**W. Menk**, *Zur Behandlung der afrikanischen Schlafkrankheit mit „Bayer 205“*. Ausführlicher klin. Bericht über einen mit „Bayer 205“ behandelten Fall von Schlafkrankheit. (Münch. med. Wchschr. 70. 18—19. 5/1. Hamburg, Inst. f. Schiffu. u. Tropenkrankh.) FRANK.

**K. W. Jötten** und **C. Pasch**, *Die Wirkung chemischer Mittel auf Gonokokken in vitro und in vivo*. In Bestätigung der bisherigen Erfahrungen zeigte sich, daß  $HgCl_2$  und andere *Hg-Verbb.* sowie *Ag-Präparate* Gonokokken am schnellsten und sichersten töteten. Kleine Zusätze von Farbstoffen, Terpichin, Terpen usw. beeinträchtigen die Wrkg. der *Hg-Präparate* nicht. Mittels Mäuseverss. ließ sich auch die entgiftende Wrkg. der Mittel feststellen. Hierbei lieferten *Hg-Verbb.*, vor allem  $HgCl_2$  und *Argofarvin*, die besten Resultate, während *Ag-Salze* und andere *Verbb.* völlig versagten. Durch die Mäuseimpfung ließ sich ferner feststellen, ob die zur Prüfung herangezogenen Mittel auch vom Gewebe aus auf das Gonokokkengift wirken. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 161—73. 9/12. 1922. Leipzig, Hyg. Inst. d. Univ.) BORINEKI.

**Hans Eggerth**, *Behandlung der Sekundärerscheinungen nach Gonorrhoe mit Resantin (Gonokokkenvaccine „Kalle“)*. Empfehlung von *Resantin* (Herst. KALLE u. Co., Biebrich a. Rh.) bei Behandlung der Sekundärerscheinungen der Gonorrhoe. (Wien. med. Wchschr. 73. 64. 1/1. Leoben, Stephaniespital.) FRANK.

**Egon Keining**, *Eine aussichtsreiche Therapie der männlichen und weiblichen Gonorrhoe?* Nachdem RUETE (Münch. med. Wchschr. 69. 1002; C. 1922. III. 792) über günstige Resultate mit der vom Vf. angegebenen Staphylokokkenvaccine (*Staphylo-Yatren*) berichtet hat, empfiehlt Vf. zur Behandlung der Gonorrhoe ein nach gleichem Prinzip hergestelltes *Gono-Yatren* (Hersteller BEHRING-Werke). (Münch. med. Wchschr. 69. 1730. 15/12. 1922. Marburg, Univ., Hautklin.) FRANK.

**Friedrich Friedländer**, *Erfahrungen über Solarson und Optarson in der chirurgischen Praxis*. Mit *Solarson* und *Optarson* konnte Vf. an sich selbst und in der Klinik gute Erfolge bei Erschöpfungszuständen, Anämie u. dgl. erzielen. (Wien. med. Wchschr. 73. 57—58. 1/1.) FRANK.

**R. Matzenauer**, *Über intravenöse und intramuskuläre Quecksilberinjektionen mit Neomerlusan*. Klin. Bericht über Behandlung der Lues mit *Neomerlusan*, einem *Hg-Präparat* (Herst. Dr. BAYER u. Co., Budapest) ohne nähere Angabe der Zus. (Wien. med. Wchschr. 73. 58—63. 1/1. Graz, Univ., Klin. f. Dermatol. u. Syphil.) FR.



**Moritz Oppenheim**, *Syphilisverlauf und Jarisch-Herxheimer-Reaktion; das Verhalten der Ausscheidung von Quecksilber und Salvarsan bei dieser*. Bei Behandlung der Syphilis ist jede intensive JARISCH-HERXHEIMERSche Rk. zu vermeiden, indem man in solchem Falle am besten die Behandlung mit Schmierkur oder kleinen Hg-Gaben beginnt und erst, wenn dadurch die Gefahr dieser Rk. so ziemlich vermieden ist, zu energ. Salvarsan- und Hg-Dosen übergeht. (Wien. klin. Wchschr. 36. 7. 4/1. Wien, Wilhelminenhospit. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) FRANK.

**J. van Asselt**, *Drei Fälle von Vergiftung durch Neosalvarsan*. Ohne Überschreitung der Dosis tolerata und ohne Fehler in der Technik erlebte Vf. das Auftreten eines Exanthems nach Neosalvarsaninjektionen. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 66. II. 1055—61. 2/9. [Juli] 1922. Utrecht, Stedelijk Ziekenhuis.) LEWIN.

**Felke**, *Wismut bei Syphilis*. Vf. verwendete zur Behandlung der Syphilis-Milanol, trichlorbutylmalonsaures Bi (Herst. ATHENSTAEDT und REDECKER, Hemeingen). Das Bi als Antilueticum stellt nach den Ergebnissen seiner Verss. eine wesentliche Bereicherung des Arzneischatzes dar. (Münch. med. Wchschr. 69. 1781—82. 29/12. 1922. Rostock, Univ., Hautklin.) FRANK.

**Josef Zollschan**, *Erfahrungen mit „Mirion“*. Klin. Bericht über Erfahrungen mit Mirion als Antisyphiliticum. (Wien. klin. Wchschr. 35. 995—97. 21/12. 1922. Raab.) FRANK.

**R. Ehrmann und L. Dinkin**, *Über die Insufficienz des Herzens und ihre Digitalistherapie*. Klin. Abhandlung über die verschiedenen Formen der Hersinsufficienz und über Anwendungsart und Wrkgg. verschiedener Methoden der Digitalisdarreichung. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1675—77. 15/12. 1922. Berlin-Neukölln, Krankenh.) FRANK.

**Wilhelm v. Kapff**, *Über Scillaren*. Klin. Bericht über Verss. mit Scillaren (vgl. MARKWALDER, Schweiz. med. Wchschr. 52. 560; C. 1923. I. 553). In 13 Fällen wurde 6 mal eine gute, 4 mal eine geringe Besserung, 3 mal eine Verschlechterung der Herzkraft beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 9—10. 5/1. München, Univ., I. med. Klin.) FRANK.

**H. Mark und L. Olesker**, *Große Dosen von Trypaflavin bei Endokarditis*. Man kann Trypaflavin in weit größerer Dosis, als bisher allgemein üblich, injizieren. Hierbei treten vorübergehend Übelkeit und Appetitlosigkeit auf, der Erfolg ist jedoch bei Endokarditis vorzüglich. Die zweckmäßigste Dosis ist 0,01 g auf 1 kg Körpergewicht, in 20 cem W. gel. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 17. 5/1. Wien, Krankenh. Wieden.) FRANK.

**Walter Joseph**, *Ein neues Antipruriginosum Heliobrom*. Mit Heliobrom, einem Dibromtanninbarnstoff (Hersteller: THEODOR TEICHGRÄBER A. G., Berlin), wurden bei Pruritus ictericus, Dermatitis herpetiformis und anderen juckenden Hautkrankheiten gute Erfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1703. 22/12. 1922. Berlin, JOSEPHS Poliklin. f. Hautkrankh.) FRANK.

**Wilhelm Müller**, *Neues chemotherapeutisches Heilverfahren bei der Lungentuberkulose*. Mit Guajacoljodoform, einer Lsg. von 20 g Jodoform in 100 g Guajacol, intravenös eingeführt, wurden bei Lungentuberkulose gute Erfolge erzielt. (Wien. med. Wchschr. 73. 157—66. 13/1. Tátrabáza, Lungenheilst.) FRANK.

**M. Elzas**, *Über chronische Arsenikvergiftung*. Bei As-Vergiftungen ist klin. damit zu rechnen, daß die As-Ausscheidung durch den Harn sehr gering ist, ja daß ein mangelhaftes Ausscheidungsvermögen für As zur Vergiftung disponiert. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 66. 1152—56. 9/9. [Juli] 1922. Rotterdam.) LEWIN.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**R. Greving**, *Die Pathogenese des Fiebers mit besonderer Berücksichtigung der neurologischen und physiologischen Grundlagen der Wärmeregulation*. Inhalt einer



akadem. Probevorlesung. (Dtsch. med. Wehschr. 48. 1673—75. 15/2. 1696—98. 22/2. 1922. Erlangen, Univ., Med. Klinik.) FRANK.

**Gertrude F. McCann** und **Marion Barnett**, *Experimentelle Rachitis bei Ratten*. IX. Die Verteilung von Phosphor und Calcium zwischen Skelett und Weichteilen von Ratten bei Fütterung Rachitis und nicht Rachitis erzeugender Kostformen. (VIII. vgl. MAC COLLUM, SIMMONDS, SHIPLEY u. PARK, Journ. Biol. Chem. 47. 507; C. 1921. III. 1040.) Mit einer P-armen Ca-reichen oder mit einer Ca-armen, P-reichen Nahrung rachit, gemachte Ratten enthalten auf 100 g Körpergewicht weniger Ca und P als n. Tiere; der Unterschied ist um so größer, je mehr die Tiere wachsen. Die Abnahme des P-Gehaltes der Knochen ist nur gering, besonders wenn das Wachstum nicht lebhaft ist. Wird die Entstehung der Rachitis bei Verfütterung der Rachitis erzeugenden Kostformen durch Zulagen von Lebertran oder durch Bestrahlung verhütet, so bleiben auch Ca- und P-Gehalt des Gesamtkörpers in n. Grenzen. (Journ. Biol. Chem. 54. 203—12. Okt. [21/8.] 1922. New York, Columbia Univ.) ARON.

**Johann Karmel**, *Über den Einfluß intravenös verabreichter hypertotonischer Lösungen auf die Magensekretion*. Bericht über die Wirkg. intravenös verabreichter hyperton. Lsgg. von Zucker, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die spezif. Sekretionsprodd. des Magens. Bei Hyperacidität wurden gute Erfolge erzielt. (Wien. klin. Wehschr. 35. 1007—11. 28/12. 1922. Wien, Krankenh. d. barmherzigen Brüder.) FRANK.

**P. Desoil** und **R. Delhaye**, *Beitrag zur Pathogenese der Darmkrankheiten durch die Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Eiern und Larven der Calliphoreen gegenüber physikalischen und chemischen Einwirkungen, wie sie im Verdauungskanal auftreten können*. Bei 37° widerstehen die Eier von Calliphora vomitoria mit intakter Cuticula auch auf längere Zeit konzentrierteren Säuren und auch den Fermenten, wie sie im Darmkanal vorhanden sind. Larven sind verschieden in ihrer Widerstandsfähigkeit; auch sie sind unempfindlich gegen die n. Einww. im Verdauungsstraktus, dagegen sehr empfindlich gegenüber Luftmangel und mechan. Insulten. (C. r. soc. de biologie 87. 1098—1100. 18/11. [13/11.\*] 1922. Lille, Lab. de zool. méd. et pharmaceut.) SCHMIDT.

**Gottfried Holler**, *Zur Klinik der Beeinflussung der Haematopoese durch die Schilddrüse. Das Verhalten des erythropoetischen Systems bei Hyperthyreosen*. Bei Thyreotoxikosen kreist ein Hämolyse im Organismus, das, ähnlich wie bei perniziöser Anämie, erythrolyt., hämo- und myelotoxisch wirkt. Die Thyreoidea schafft durch ihre Hyperfunktion abnorme Verhältnisse, die sich am erythroepoet. System schließlich durch einen Umschlag der Erythropoese gegen den megalocyt. Typ kennzeichnen. (Wien. klin. Wehschr. 36. 23—26. 11/1. Wien, Univ., II. med. Klin.) FRANK.

**H. Delaunay**, *Die Vermehrung der autoprotoleolytischen und aminosäurebildenden Tätigkeit der Leber während des Fastens; ihre Beziehungen zu dem endogenen Ursprung der Aminosäuren des Blutes*. Überläßt man asept. behandelte Leberstückchen bei 38° der Autolyse, so findet man nach der Autolyse eine Vermehrung des Nichteisweiß-N, die bei n. Tieren 20%, bei hungernden 40—50% betragen kann; von diesem N sind 60—70% in Form von Aminosäuren vorhanden. Für andere Organe, Pankreas, Magen, Lunge, Gehirn, Muskel, beträgt dieser Anteil nur 40—50%, für Milz und Dünndarm nähert er sich dem Leberwert. Danach scheint also die Leber, ähnlich wie im Kohlenhydratstoffwechsel, im Eiweißstoffwechsel eine um- und neubildende Rolle zu spielen. (C. r. soc. de biologie 87. 1091—93. 18/11. [7/11.\*] 1922. Bordeaux.) SCHMIDT.

**Edgar Atzler** und **Gunther Lehmann**, *Untersuchungen über die Pufferungspotenz des Warmblütorgewebes*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 463; C. 1922. III. 196.) Bei Durchströmungen von Kaninchen mit Lsgg. verschiedener [H<sup>+</sup>] und



verschiedenen Pufferungsgrades ergibt sich, daß das tier. Gewebe einen Einfluß auf die  $[H^+]$  der Durchströmungsl. ausübt, dessen Größe im Verlauf des Vers. abnimmt. Unter Annahme einer  $p_H$  des Gewebes von 7,00 beträgt die Pufferungspotenz des Kaninchens gegen Säuren im Mittel 65 mit einer Schwankungsbreite von 15, die Pufferungspotenz nach der alkal. Seite 32 mit einer Schwankungsbreite von 10 nach jeder Seite. Die Pufferungspotenz des Kaninchens ist erheblich höher als die des Frosches. Da ein lebhafterer Stoffwechsel zu vermehrter B. saurer Prod. führt, bedarf ein Tier mit stärkerem Stoffwechsel (Kaninchen) eines vollkommeneren App. zur Erhaltung seiner  $[H^+]$ , also einer höheren Pufferungspotenz, als ein Tier mit trägem Stoffwechsel (Frosch). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 206—20. 29/11. [9/8.] 1922. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) ARON.

Edgar Atzler und Gunther Lehmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Blutgefäße von Säugetieren.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Blutgefäße befinden sich bei Kaninchen in einem von der  $[H^+]$  der sie durchströmenden Fl. bedingten Kontraktionszustand; Erhöhung der  $[H^+]$  bedingt bis zu einem gewissen Grade Gefäßerweiterung, Verminderung Gefäßkontraktion. Die kleinste Differenz von  $p_H$ , bei der eine Gefäßrk. beobachtet wurde, war 0,21. Bei starker Pufferung der Durchströmungslsgg. sind die Gefäße gegen Änderungen der  $[H^+]$  empfindlicher als bei schwacher.  $(NH_4)Cl$  bewirkt in hoher Konz. unabhängig von der  $[H^+]$  eine Verengung der Strombahn. — Alle beschriebenen Erscheinungen treten auch bei Kaninchen auf, deren Zentralnervensystem entfernt ist. Der Einfluß der  $[H^+]$  auf die Gefäßweite wird als Quellungs- bzw. Entquellungserscheinung aufgefaßt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 221—34. 29/11. [9/8.] 1922. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) ARON.

Y. Tritchkowitch, *Nachweis der Wirkung der Autolyse auf das elastische Gewebe.* Überläßt man asept. elast. Gewebe aus den großen Halsgefäßen und Bronchen der erwachsenen Ratte bei 38° der Autolyse, so bemerkt man nach 11 Tagen mit Hilfe der WEIGERTSchen Fuchsinfärbung keine wesentliche Veränderung. Vielleicht sind die feinsten Fibrillen nicht mehr sichtbar, und infolge des Schwindens des umgebenden Bindegewebes hat wohl im allgemeinen die Spannung nachgelassen. — In der Knorpelgrundsubstanz kann man schon vom 4. Tage ab Schwinden der Zellwände beobachten. Die Färbbarkeit nimmt von Tag zu Tag ab, verschwindet aber nicht ganz. (C. r. soc. de biologie 87. 1135—36. 25/11. [20/11.\*] 1922. Lyon, Faculté de méd.) SCHMIDT.

O. Gans, *Über die Gewebsatmung in der gesunden und kranken Haut.* I. *Gewebsatmung und Röntgenwirkung.* Zwischen dem  $O_2$ -Verbrauch der zu den Verss. verwendeten Hautstückchen im Atmungsapp. und der Röntgenempfindlichkeit der betreffenden Gewebe bestehen gewisse Parallelen. Ähnlich der Empfindlichkeitskurve des n. und patholog. Gewebes auf Röntgenstrahlen ergibt sich eine dieser gleichsinnig verlaufende Linie, wenn man die Gewebe nach ihrem  $O_2$ -Verbrauch ordnet, und zwar bezogen auf 1 mg Trockengewicht als Einheit. So weist das sehr röntgenempfindliche Hodengewebe auch mit die höchste Atmungszahl auf, ebenso die embryonale Haut. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 16. 5/1. Heidelberg, Univ., Hautklin.) FRANK.

Karl Zieler und H. J. Markert, *Zur Frage der Giftempfindlichkeit der Haut tuberkulöser und tuberkulosefreier Menschen.* Sicher tuberkulosefreie u. auf Tuberkulin in keiner Form reagierende Menschen sprechen auf intracutane Impfungen mit bakteriellen Reizstoffen (Diphtherie- und Dysenterietoxin) ebenso verschieden stark u. wechselnd positiv an wie Tuberkulöse. Das gleiche gilt für Kranke mit Hauttuberkulose. Positive Intracutanimpfungen bei Tuberkulösen gehen in ihrer Stärke keineswegs der Stärke der Hautrk. auf Alt tuberkulin parallel, sie fallen regellos bald stärker, bald schwächer aus. Von den klin. ähnlichen positiven Alt-



tuberkulinimpfungen unterscheiden sich die Rkk. grundsätzlich dadurch, daß sie nicht, wie diese, auf subcutane Alttuberkulinzuführung aufkommen u. anatom. nicht die geringste Andeutung eines tuberkulösen Baues zeigen. Im Gegensatz zu SELTER (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1195; C. 1922. III. 1275) konnte bei Intracutanimpfungen mit Pepton keine Übereinstimmung mit der Stärke des Ausfalls der Tuberkulinimpfung mit Tuberkulin nachgewiesen werden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 1672—73. 15/12. 1922. Würzburg, Univ., Hautklin.) FRANK.

Gustav Spiess, *Behandlung von Tuberkulose und Lupus der Nase*. Klin. Bericht über gute Erfolge durch kombinierte Behandlung mit Strahlentherapie, Alttuberkulin u. Krysolgan. (Münch. med. Wchschr. 69. 1762—63. 22/12. 1922.) FRANK.

F. Schmid, *Vergleich des Glucosegehaltes in Plasma und Gesamtblut*. Bei Enteiweißung nach BERTRAND oder BANG wird Eiweiß auf der Oberfläche der Erythrocyten niedergeschlagen, so daß deren Zucker nur langsam diffundieren kann, daher bei der Zuckerbest. nur teilweise vorhanden ist. Vf. hämolysiert deshalb vor der Enteiweißung, indem er zu 1 ccm Blut 17 ccm dest. W. und 1 ccm  $\frac{2}{5}$ -n.  $H_2SO_4$  setzt. Bei nachfolgender Enteiweißung mittels Wolframsäure und Best. nach FONTÈS und THIVOLLE (C. r. soc. de biologie 84. 669; C. 1921. IV. 320) ist dann der Glucosegehalt in Plasma und Gesamtblut bei Gesunden, schwerer Anämie, Lungentuberkulose, generalisierter Tuberkulose und Diabetes absol. der gleiche. (C. r. soc. de biologie 87. 1367—69. 23/12. [8/12.\*] 1922. Straßburg, Inst. f. exp. Med.) WOLFF.

J. Wittop Koning, *Über den Cholesteringehalt des Blutes bei verschiedenen Krankheiten*. Bei Gallensteinerkrankung hat Vf. erhöhten Cholesteringehalt des Blutes nicht nachgewiesen. Der Cholesterinspiegel war meist hoch bei Migränefällen, niedrig bei Nierenkranken. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 66. II. 540—45. 5/8. [Juni] 1922. Leeuwarden.) LEWIN.

Jean Heitz, *Über Cholesterinämie bei Patienten mit Arteriitis obliterans*. Während n. nach GRIGAUT der Cholesteringehalt des Blutes 1,6 g pro Liter beträgt, fand Vf. bei 22 Patienten mit intermittierendem Hinken 2 bis über 3 g. Keine Syphilis, kein Diabetes, keine Niereninsuffizienz. Auch bei Diabetikern mit und ohne Symptome von Gefäßerkrankung erhöhter Cholesteringehalt im Blut. (C. r. soc. de biologie 87. 1024—26. 4/11.\* 1922.) SCHMIDT.

A. A. Hijmans van den Bergh und H. Engelkes, *Über die autotoxische intraglobuläre Sulfhämoglobinämie*. Die patholog. Fälle mit Veränderung des Hämoglobins in Met- oder Sulfhämoglobin teilen Vf. ein in 1. intraglobuläre Methämoglobinämie oder Hämolyse, 2. intraglobuläre Sulfhämoglobinämie ohne Hämolyse, 3. hämolytische Methämoglobinämie, 4. hämolyt. Sulfhämoglobinämie. Zur Differenzierung zwischen Methämoglobin u. Sulfhämoglobin dient das spektr. Verh. auf Zusatz von KCN. Mit einer 10%ig. KCN-Lsg. dauert das Verschwinden des Spektrums in einer Sulfhämoglobinslg. mindestens  $\frac{1}{2}$  Stde., während es in Methämoglobinslg. sofort stattfindet. Vf. berichten über einen Fall von Sulfhämoglobinämie, bei dem aus der Lage des Streifens im roten Teil des Spektrums (615—628  $\mu\mu$ ), der geringeren Breite des Streifens gegenüber dem für Methämoglobin und seiner Beständigkeit gegenüber  $NH_4SH$  mit Sicherheit auf Sulfhämoglobin geschlossen werden konnte. Im Serum dieses Patienten wurde nach Zusatz von n. Hämoglobin Sulfhämoglobin und  $H_2S$  in geringer Menge nachgewiesen. Spektr. scheint der Nachweis des letzteren später möglich zu sein als chem., was Vf. auch an Leichenblut bestätigen. Es handelt sich in der B. von Sulfhämoglobin um eine Zeitrk., deren Geschwindigkeit von der Konz. des  $H_2S$  und von der Temp. abhängt. Das Sulfhämoglobin ist im Organismus sehr beständig. Das Zustandekommen der Sulfhämoglobinämie erklären Vf. so, daß das im Darm gebildete  $H_2S$  im Blute resorbiert wird, wo es sich auf Serum und Blutkörperchen verteilt. In letzteren



ist es lange Zeit nachweisbar, während der im Serum enthaltene  $H_2S$  mit dem Leberblute nach den Lungen geführt und zers. wird. Die Herkunft des  $H_2S$  aus dem Darm konnten Vf. unter physiol. Bedingungen auch bei n. Kaivinchen nachweisen. Führt man ihnen per os S zu, so findet sich nach 1—2 Tagen ein deutlicher Streifen von Sulfhämoglobin. Auch bei Patienten fand sich nach Verabfolgung von S ein deutlicher Sulfostreifen, ebenso nach Einnehmen von Apena-W. Die Menge des gebildeten Sulfhämoglobins läßt sich daraus ermesen, daß bei Patienten im Verhältnis zum Fe-Gehalt der roten Blutkörperchen ein  $O_2$ -Defizit von 12—20% gefunden wurde. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 66. I. 2499—2509. 24/6. [März]. Klin. Wchschr. I. 1930—33. 23/9. 1922. Utrecht, Med. Klin.) LEWIN.

I. Snapper, *Über Sulfhämoglobinämie*. (Vgl. VAN DEN BERGH und ENGELKES, vorst. Ref.) In einem Fall von Mammacarcinom entstand nach fortgesetztem Gebrauch von Phenacetin Cyanose mit Sulfhämoglobinspektrum im Blut. Der Zustand verschwand nach Aussetzen von Phenacetin, aber erst nach Monaten. Ähnlich verhielt sich ein zweiter Fall von Sulfhämoglobinämie. Zur Annahme einer Passage von  $H_2S$  vom Darm in das Blut lag kein Grund vor. Die Entstehung der Sulfhämoglobinämie unter der Wrkg. von Phenacetin ist nicht ohne weiteres verständlich, wenn man nicht annimmt, daß der Blutfarbstoff durch die Giftwrkg. gegenüber kleinsten Mengen  $H_2S$  überempfindlich wird und in Sulfhämoglobin übergeht. Fügt man zu einer Hämoglobinslg. etwas  $H_2S$  enthaltendes W., so erhält man ein sehr schwaches Sulfhämoglobinspektrum, ein sehr kräftiges, aber nach Zufügen von 3—4 Tropfen einer 10%ig. Phenylhydrazinlg. Hier wurde also durch eine stark reduzierende, von S freie Substanz der Blutfarbstoff so verändert, daß ein Sulfhämoglobinspektrum entstand. Bei einem Hunde erhielt Vf. nach Darreichung von 3 g Phenacetin per os nur eine starke Methämoglobinämie. Eine echte Sulfhämoglobinämie erzeugte Vf. aber beim Hunde durch wiederholte Darreichung von 0,5 g Phenacetin und 1,5 g S. Wie beim Menschen war das Blutserum frei von Sulfhämoglobulin; es bestand also eine echte intraglobuläre Sulfhämoglobinämie. Es wurde gezeigt, daß die Verabfolgung von S allein nicht zur Sulfhämoglobinämie führt. Die vermehrte Abgabe von  $H_2S$  aus dem Dickdarm allein ist also höchstwahrscheinlich nicht unmittelbare Ursache der Sulfhämoglobinämie. Es muß wohl stets die Wrkg. einer sensibilisierenden Substanz angenommen werden. Das aus der Kasuistik festgestellte gehäufte V. von Sulfhämoglobinämie in England möchte Vf. aus dem weitverbreiteten Gebrauch von *Anilinderivv.* erklären. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 2520—26. 24/6. [März] 1922. Amsterdam.) LEWIN.

Wallace O. Fenn, *Über das Haften von Leukocyten an festen Flächen*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 35. 271; C. 1922. I. 839. Journ. Gen. Physiol. 4. 331; C. 1922. I. 899.) Mittels einer Strömungsmethode bestimmte Vf. die Haftfähigkeit der Leukocyten. Die Theorie, daß die *Phagocytose* fester Teilchen lediglich ein Spezialfall der Ausbreitungstendenz auf festen Körpern ist, wird in vorliegenden Verss. bestätigt. In sauren Lsgg. werden Quarzteilchen leichter phagocytiert als Kohleteilchen. Das Verhältnis ist umgekehrt in alkal. Lsgg. Aber die Haftfähigkeit der Leukocyten an Kohle ist in saurem wie alkal. Milieu größer als an Glas. Serum erhöht die Phagocytose fester Teilchen, setzt aber die Haftfähigkeit an Glas, Kohle, Glimmer und Paraffin herab. Die optimale Temp. für die Phagocytose liegt bei 37°, doch ist die Haftfähigkeit zuweilen größer bei 20° als bei 37°. Eine hypoton. NaCl-Lsg. setzt die Phagocytose herab, erhöht aber die Haftfähigkeit.  $CaCl_2$ , A. und Jodoform, die nach HAMBURGER die Phagocytose von Kohle in kleinen Mengen erhöhen, haben keine oder eine leicht herabsetzende Wrkg. auf das Haften an Glas. Die Beziehungen zwischen Phagocytose und Haftfähigkeit lassen sich nach diesen Ergebnissen nicht einfach aus der *Oberflächenspannung* erklären. Offenbar steht die Wrkg. der Oberflächenspannung unter dem Einfluß



innerer struktureller Veränderungen im Protoplasma. (Journ. Gen. Physiol. 5. 143 bis 167. 20/11. [21/8.] 1921. Boston, HARVARD Med. School.) LEWIN.

Wallace O. Fenn, *Über die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Phagozytose und die Haftfähigkeit der Leukocyten.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Haftfähigkeit der Leukocyten an Glas ist am stärksten bei  $p_H = 8.0$  oder  $> 8.0$ . Die Agglutination wächst mit steigender  $[H^+]$  von  $p_H 8.0 - 6.0$ . In Phagozytoseverss. gilt  $p_H 7.0$  als Optimum. Die amöboide Bewegung ist hier wahrscheinlich der begrenzende Faktor. Stets faud Vf., daß das Minimum der Haftfähigkeit mit dem Maximum der Phagozytose koinzidiert. Eine scheinbare maximale Phagozytose bei neutraler Rk. war auf die stärkere Bewegung der Leukocyten zurückzuführen. Die Leichtigkeit der Phagozytose war hier nicht der begrenzende Faktor. Ein weiterer Beleg dafür, daß außer den Gesetzen der Oberflächenspannung noch andere Momente für die hier beobachteten Phänomene in Frage kommen, liegt in der Tatsache, daß die Haftfähigkeit der Leukocyten an Glas mit der Alkalinität wächst, während die Phagozytose von Quarzteilchen mit der sauren Rk. zunimmt, bei etwa  $p_H 6-7$ . (Journ. Gen. Physiol. 5. 169-79. 20/11. [21/8.] 1922. Boston, HARVARD Med. School.) LEWIN.

Siegfried Gräff, *Die Abhängigkeit der Leukocytenbewegung von der H-Ionenkonzentration.* Die Leukocytenbewegung von Blut und Gewebe ist unter den bei Mensch u. Tier in der Regel gegebenen Bedingungen abhängig von einem Gefälle der  $[H^+]$ , wobei die Leukocyten dem Orte der erhöhten  $[H^+]$  amöboid zuwandern. (Münch. med. Wchschr. 69. 1721-26. 15/12. [7/11.\*] 1922. Heidelberg, Univ., Pathol. Inst.) FRANK.

A. Polcard und Li Kone Tchang, *Wirkung der Wärme auf die Funktionen des lymphoiden Systems. Änderungen der Lymphocytenzahl im Blut unter dem Einfluß trockner Wärme.* Bei Mäusen desselben Wurfs wurde die Lymphocytenzahl im Blut bestimmt, nachdem ein Teil der Tiere 16-24 Stdn. bei  $33^\circ$  gehalten worden war, wogegen sie übrigens in sehr wechselndem Grad empfindlich waren. Es wurden gefunden bei n. Mäusen: Leukocyten 25416, davon Polynucleäre 6,708, Lymphocyten 18708; bei behandelten: Leukocyten 10700, davon Polynucleare 3940, Mononucleäre 6760. (C. r. soc. de biologie 87. 1133-35. 25/11. [20/11.\*] 1922. Lyon, Faculté de méd.) SCHMIDT.

G. J. Bon, *Die Arnethsche Blutverschiebung bei der Differentialdiagnose zwischen Leberabszeß und Lebergumma.* Bei der unkomplizierten Lues können die Leukocyten vermindert, n. oder vermehrt sein. Die Lymphocyten sind meist absol. vermehrt. Das Bild der polynucleären Lymphocyten war nach rechts verschoben. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 432-38. 29/7. [Mai] 1922. Nimwegen, Hosp. der Kolonialreserve.) LEWIN.

J. Dumas, D. Combiesco und J. Baltiano, *Wirkung des Tetanus- und des Diphtherietoxins per os.* Im Gegensatz zu anderen Forschern haben Vf. gefunden, daß man an Meerschweinchen durch perorale Verabreichung großer Dosen (3 bis 10 ccm) Tetanustoxin, Tetanus erzeugen kann. Kaninchen verhalten sich selbst gegenüber 24 ccm refraktär. Umgekehrt wird das Kaninchen durch kleinere perorale Gaben Diphtherietoxin getötet als das Meerschweinchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 793-95. 30/10.\* 1922.) SCHMIDT.

M. Neisser, *Die negative Phase der Antikörperkurve in theoretischer Beleuchtung.* Um festzustellen, daß das Auftreten der negativen Phase, d. h. des Abfalls der Antikörperkurve nach Neueinverleibung von Antigen, für die Entstehung der Antikörper eine in grundsätzlicher Beziehung entbehrliche Erscheinung ist, wurden Tiere durch subcutane Dauerberieselung einer ununterbrochenen Immunisierung unterworfen. Schwankungen im Antikörpergehalt konnten hierbei nicht festgestellt



werden. Während der Dauer der Infusion wurde ein gleichmäßiges Ansteigen der Antikörperkurve beobachtet. Diese Erscheinung steht mit der EHRlichSchen Seitentheorie, die eine negative Phase verlangt, scheinbar im Widerspruch. Dieser wird durch die Erklärung beseitigt, daß bei der Dauerimmunisierung die Antigen-einverleibung an verschiedenen Stellen stattfindet. Tätigkeit und Ruhe der vom Antigenreiz betroffenen Zellen wechseln miteinander ab, und es ergießen immer Zellterritorien, die inzwischen brach gelegen haben und sich erholen konnten, neue Mengen von Antikörpern in die Blutbahn. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 291—301. 9/12. 1922. Frankfurt a. M., Städt. Hyg. Univ.-Inst.) BORINSKI.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Beitrag zur Kenntnis der sogenannten Antifermente*. Verschiedene Fermentlsgg. (polypeptidspaltende aus Hefemazerationssäften u. Pankreas, Diastase aus Leber, Lipase aus Pankreas, Saccharase aus Hefe, nach dem Verf. von EULER gewonnen) wurden Tieren parenteral zugeführt. Es gelang nicht, im Serum der so behandelten Tiere das Auftreten von Antifermenten durch hemmende Wrkg. gegenüber den benutzten Fermenten nachzuweisen. — *Saccharase* erwies sich bei Verwendung einwandfreier Dialysierhülsen als nicht dialysierbar. — Nach Einspritzung von *Invertin* zeigte das Serum nach 1 Stde. invertierende Wrkg., nach 6 Stdn. nicht. Einspritzung von Rohrzucker führte keine Reaktivierung herbei. (Fermentforschung 6. 286—301. 16/1. 1923. [1/8. 1922.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

P. H. van der Hoog, *Biologie der Haut und Immunität*. Nach Besprechung der Anschauungen über *Allergie*, *Anaphylaxie* und *opson*. *Index* geht Vf. auf eigene Vers. ein, die den Nachweis einer *Phagokinase* zum Ziele haben. Als wichtigste Bildungsstätte dieses Ferments möchte Vf. die Haut ansehen. Die Haut sei die Ursprungsstelle für die den phagocytären Prozeß aktivierenden Stoffe. In den protoplasmareichen Basalzellen der Haut können intracutane Injektionen bei der Immunisierung oder Exantheme bei Infektionskrankheiten die Massenansammlung von Leukocyten in der Haut zum Gefolge haben, woselbst diese sich mit Phagokinase sättigen und dann zur Herdrk. führen. Bei n. Personen fand Vf. einige Stdn. nach eiweißreicher Mahlzeit einen erhöhten phagocytären Index. Nach Bestrahlung der Haut mit Quarzlampe Licht wurde ein beträchtliches Sinken des Index verzeichnet. Am Hunde zeigte sich im peripheren Blut höheres phagocytäres Vermögen als in dem der Pankreasvene entnommenen Blut. Im Zusammenhang hiermit bespricht Vf. noch die herrschenden Anschauungen über die Genese des Ekzems. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 785—800. 19/8. [Mai]. 1922. Apeldoorn.) LEWIN.

H. Seltzer, *Weitere Untersuchungen über künstliche Tuberkuloseimmunisierung*. Vers. bestätigten die vom Vf. früher (Klin. Wchschr. I. 1589; C. 1922. III. 852. Dtsch. med. Wchschr. 48. 1195; C. 1922. III. 1275) ausgesprochene Ansicht, daß eine Immunität nur durch Infektion mit lebenden, genügend virulenten Bacillen entstehen kann. Die Lebensdauer eines Impfstoffes ist beschränkt, die Wirksamkeit geht verloren, sobald die Virulenz soweit abgeschwächt ist, daß eine Infektion nicht mehr eintritt. Zur künstlichen Immunisierung muß der Körper latent infiziert werden, ohne daß er als Folge davon eine klin. sichtbare Erkrankung bekommt. Als geeigneter Impfstoff hierzu hat sich ein Präparat bewährt, das aus schwächer virulenten humanen oder bovinen Tuberkelbacillen hergestellt wird u. zum größten Teil lebend aufgeschlossenes Tuberkelbacillenprotoplasma, zum geringeren Teil lebende Tuberkelbacillen enthält. Das Tuberkelbacillenprotoplasma wirkt als Aggressin und ermöglicht den wenigen in dem Präparat vorhandenen Bacillen, die für sich allein nicht wirksam genug wären, eine Infektion im empfänglichen Organismus. Ebenso wenig wirkt das Tuberkelbacillenprotoplasma allein. Mit bovinem Impfstoff vorbehandelte Meerschweinchen waren vollkommen immun gegen tödliche humane Reinfektion. Bei stärker infizierten Tieren ist die durch die Infektion ein-



getretene Immunität bereits nach 5 Tagen zu erkennen; deutlich ausgesprochen ist sie nach 10—15 Tagen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 192—214. 9/12. 1922. Königsberg, Hyg. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

**F. Neufeld und Bruno Lange**, *Versuche einer passiven Übertragung der Tuberkuloseimmunität an Schafen*. In keinem der beschriebenen Vers. wurde durch die Behandlung mit dem Serum tuberkuloseimmuner Schafe bei gesunden Schafen ein vollkommener Schutz gegen Infektion mit virulenter Perlsuchtkultur erreicht. Dagegen war der Zeitpunkt des Todes bei den mit Tuberkuloseserum behandelten Schafen, verglichen mit den Kontrollen, zum Teil erheblich hinausgeschoben. Diese Ergebnisse sprechen gegen die Annahme einer reinen oder auch nur überwiegenden humoralen Immunität bei Tuberkulose. Doch zeigen sie, daß antituberkulöse Schutzstoffe in gewisser Menge zeitweise im Serum auftreten können. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 215—28. 9/12. 1922. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.)

BORINSKI.

**A. Sordelli**, *Antigangränöses Serum*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 838; C. 1923. III. 693.) Das l. c. beschriebene Bacterium, das in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit *B. oedematicus*, *bellonensis* und *de Novy II* hat, bildet in 2—6 Tagen in Bouillon mit Zusatz von 2% PARKE-DAVISSchem Pepton ein sehr wirksames Toxin, das nach Filtration durch eine Chamberlandkerze zu 0,001 cem intramuskulär ein Meerschweinchen von 250 g tötet. Immunisiert man damit in 1½ Monaten ein Pferd, so erhält man ein Serum, von dem 0,001 cem 0,5 cem Toxin neutralisiert. Gegenüber *B. perfringens*, *oedematicus*, *hystolyticus* und *oedematis maligni* neutralisiert es nicht. (C. r. soc. de biologie 87. 1052—53. 11/11. [8/9.] 1922. Buenos Aires, Dép. national d'hygiène.)

SCHMIDT.

**R. Kraus**, *Über das staatliche Seruminstitut Butantan in San Paulo (Brasilien) und seine Bedeutung für die Bekämpfung der Giftschlangen*. Die Methoden zum Fangen und Versenden der Giftschlangen an das Institut werden angegeben, 1920 wurden 11400 Schlangen eingeliefert. Die Menge des aus den Giftzähnen fließenden Schlangengiftes variiert nach der Art, z. B. gibt die Klapperschlange 0,1 cem, *Lachesis alternata* 0,5 cem fl. Gift. Eine bestimmte Menge Gift wird in einer bestimmten Menge NaCl-Lsg. aufgelöst u. deren verschiedene Mengen subcutan und intravenös Tauben, Meerschweinchen usw. injiziert. Auf diese Weise wird, wie bei den bakteriellen Toxinen, die einfach tödliche Dosis bestimmt. Es werden verschiedene Sera hergestellt, ein polyvalentes gegen alle Giftschlangen, eins gegen das Gift der Klapperschlange u. eins gegen die *Lachesis*arten. Die Immunisierung der Pferde dauert 6 Monate u. länger, das aus dem Blut gewonnene Serum wird dann noch raffiniert und konz. Ohne Serumbehandlung ist die Sterblichkeit der Gebissenen 25—30%, von 1868 mit Serum behandelten Menschen starben nur 2,7%. (Wien. med. Wchschr. 73. 24—26. 1/1. Butantan.)

FRANK.

**S. van Creveld**, *Über die Temperatur des Harns als Maß für die Körpertemperatur*. Durch Messung der Temp. des in ein vorgewärmtes DEWARsches Gefäß gelassenen Urins kann man die Körpertemp. mit einer Genauigkeit von 0,1—0,3° feststellen. Die so gefundene Temp. war 0,4—0,6° höher als die unter der Zunge gemessene. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 2526—28. 24/6. [April] 1922. Groningen, Physiol. Lab.)

LEWIN.

**Edward B. Krumbhaar und Alfred Chanutin**, *Untersuchungen über experimentelle Plethora bei Hunden und Kaninchen*. Erzeugt wurde die Plethora durch Infusion von 25—200 cem Blut täglich, ihre Stärke stand in keinen direkten Verhältnis zu dessen Menge. Das Maximum an Hämoglobin betrug 146—226%; sobald die Injektionen aufhörten, sank der Gehalt plötzlich. Nach 4—6 Wochen ist der Hämoglobingehalt wieder n., auch bei splenektomierten Tieren, und dann



tritt für einige Wochen schwache Anämie auf. Im plethor. Stadium ist die Zahl der Reticulocyten im Blut stark vermindert im anäm. beträchtlich vermehrt. Während dieser Schwankungen des Gesamtblutes bleibt das Plasmavol. annähernd unverändert. Während des Abbaus der Erythrocyten waren im Urin und in den Faeces *Urobilin* und *Urobilinogen* reichlich nachweisbar. Auf der Höhe der Plethora war auch Albumen im Urin, sonst war der Stoffwechsel nicht gestört. Bei der Sektion zeigten sich große Mengen von *Hämösiderin* in Leber, Milz, Lymphknoten und Knochenmark. (Journ. Exp. Med. 35. 847—71. Juni [2/2.] 1922. Philadelphia, Univ.; Gen. Hosp.) SCHMIDT.

**William Taylor**, *Über den Nichtproteinstickstoff in Ziegenmilch*. Es fand sich eine konstante Beziehung zwischen der täglichen Harn N-Ausscheidung und dem Nichtproteingehalt der Milch. Beide Faktoren sind abhängig von der täglichen Proteinaufnahme durch die Nahrung. Auch die Brustdrüse ist ein Exkretionsorgan für die Endprodd. des Proteinstoffwechsels. (Biochemical Journ. 16. 611—12. [28/6.] 1922. Aberdeen, ROWETT-Inst.) LEWIN.

**Ch. Achard und J. Thiers**, *Über die Reaktionen der Cerebrospinalflüssigkeit bei der multiplen Sklerose*. Vf. fanden in einigen Fällen von multipler Sklerose mit der Cerebrospinalfl. negative Wa.Rk., aber positive Rk. mit kolloidalem Benzoecharz. (C. r. soc. de biologie 87. 1006. 4/11.\* 1922. Paris.) SCHMIDT.

## 6. Agrikulturchemie.

**M. Helbig und O. Rößler**, *Über die Wasserverdunstung des natürlich gelagerten (gewachsenen) Bodens. Berichtigung zum Artikel von E. Krüger*. Erwiderung auf die Kritik KRÜGERS (vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 1. 166; C. 1922. III. 752). (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 1. 397—98. 1922. Freiburg i. B.; Baden-Baden.) BERJU.

**O. Tamm**, *Über die Einwirkung der festen Gesteine auf den Waldboden. Mit Spezialstudien in den Hyperitgegenden Värmlands*. Geologisch-bodenkundliche Schilderung des Einflusses der durch die Verwitterung der Gesteine sich bildenden l. Kalksalze auf die B. und das Verh. der beiden wichtigen Bodentypen Schwedens, des Waldpodsols und der Braunerde und der Beziehungen des Kalkgehaltes dieser Böden auf die Waldvegetation. (Mitt. aus der forstl. Vers.-Anst. Schwedens 18. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 604—6. 1922. Ref. HERRMANN.) BERJU.

**R. E. Stephenson**, *Die Einwirkung organischer Substanz auf die Bodenreaktion*. Unterss. über die Beeinflussung der Rk. saurer schlammiger gekalkter und ungekalkter Lehmböden durch Beimischung von fein gepulvertem Heu und Stroh verschiedener Pflanzen und getrocknetem Blutmehl. Best. der [H<sup>+</sup>] zeigte, daß mit Ausnahme weniger Fälle obige Zusätze die wahre Acidität der Böden verminderten. Wurden HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den Böden in Mengen zugesetzt, welche der Säure äquivalent waren, die durch vollständige Nitrifikation von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildet wurde, so fand eine größere Zunahme der [H<sup>+</sup>] statt, als wo (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angewandt wurde. (Soil Sci. 12. 145. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 52. 14—15. Jan. Ref. PABST.) BERJU.

**Albert**, *Der Abbau der organischen Stickstoffverbindungen des Waldhumus durch biologische Vorgänge. Berichtigung zum Artikel von H. Söchting*. (Vgl. H. SÖCHTING, A. RÖMER und M. KÜHNE, Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 1. 113; C. 1922. III. 751.) Erwiderung auf einige Einwände. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 1. 399. 1922. Eberswalde.) BERJU.

**E. Merckenschlager**, *Das unstrittene Problem der Kalkempfindlichkeit der Lupine*. Zum Nachweis der Unrichtigkeit der v. WRANGELLSchen Ansicht (vgl. Landw. Jahrb. 57. 1; C. 1922. I. 1387), daß die Ca Empfindlichkeit der Lupine auf einen



Mangel an  $P_2O_5$  zurückzuführen sei, stellte Vf. Wasserkulturverss. mit Lupinen in SACHSschen Nährsgg. an, in denen neben der vollständigen Nährsg. Lsgg. verwendet wurden, in denen entweder  $P_2O_5$ , Ca, Fe oder K fehlte. Die Entw. wurde bis über das 4. Laubblatt hinaus verfolgt. Hierbei wurde beobachtet, daß die Entw. der  $P_2O_5$ -frei gezogenen Pflanzen der in der n. Nährsg. gezogenen Pflanze nur wenig nachstand. Bei der Ca-frei aufgezogenen Pflanze war dagegen eine vollständige Deformation der Wurzel eingetreten. Das Fehlen von K machte sich erst nach der Entw. des 4. Blattes durch eine regelrechte Vergilbung bemerkbar, und das Fehlen von Fe ist erst Tage darauf äußerlich wahrnehmbar. In einer Ca-freien Nährsg. wirkt K toxisch. (Ernährung der Pflanze 18. 161—63. 1/11. 1922. Weihenstephan, Landw. Hochschule.) BERJU.

A. Mac Taggart, *Der Einfluß gewisser Düngesalze auf Wachstum und Stickstoffgehalt einiger Leguminosen.* Bei Vegetationsverss. mit Luzerne, Sojabohne und Canada-Felderbse wurde beobachtet, daß wenn infolge Anwendung eines Düngers, mit Ausnahme von Gips, eine Zunahme des Leguminosenertrages eintritt, gleichzeitig der %-Gehalt des N in der Pflanze zunimmt. Wo P gegeben wurde, war im allgemeinen die größte Nitratanhäufung nach den Ernten. Somit verursachen diejenigen Salze die größte Nitrifikation, welche am meisten, wie P, das Wachstum der Pflanzen fördern. S in Form von Gips vermehrt die Nitrifikation im Boden bei Luzerne, aber nicht bei Erbsen u. Sojabohnen. (Soil Sci. 11. 435. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 51. 298—300. Dez. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

F. G. Krauss, *Die Taubenerbse (Cajanus Indicus), ihre Kultur und Verwendung in Hawaii.* Bericht über den Anbau und die Kultur u. Verwertungsmöglichkeiten obiger, bisher nur in den Tropen kultivierten perennierenden Leguminose. (Bull. Hawaii Agric. Exper.-Stat. 46; BIED. Zentralblatt f. Agrik. Ch. 51. 310—11. Dez. 1922. Ref. BERJU.) BERJU.

J. M. Geerts, *Die Faktoren, die das Ernteergebnis bestimmen.* 6. Beitrag. (5. vgl. Archief Suikerind. Nederland. Indie. 1922. 113; C. 1922. III. 801). Fortsetzung der früheren Unters. an weiterem Material. Tabellen und graph. Darst. (Archief Suikerind. Nederland. Indie 1922. 351—89. [Juli 1922.] Soerabaja.) GROSZ.

E. Bassières, *Die Sämlinge (seedlings) und andere Arten Zuckerrohr auf Martinique.* Unter „Sämlingen“ werden aus Samen gezogene Pflanzen verstanden, hier insbesondere Zuckerrohrpflanzen, die zum Zwecke der Zuchtwahl aus Samen gezogen worden sind. Nach einem kurzen geschichtlichen Rückblick über die Entw. der Bestrebungen zur Verbesserung des Zuckerrohrs hinsichtlich Erhöhung der Zuckerausbeute, der Widerstandsfähigkeit gegen Witterungsunbilden und Krankheiten usw. durch Zuchtwahl erörtert Vf. zunächst die Verf. und Maßnahmen, die dabei angewendet werden, die damit erreichten, sehr befriedigenden Ergebnisse und den Anteil, den die Rohrzuckerindustrie auf Martinique daran hat. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 40. 7—20. Juli—August 1922. Fort de France [Martinique].) RÜHLE.

Willi Thaer, *Die Düngung des Sorghum.* Bericht über Anbau, Nutzung und Düngung der Sorghumhirse in tropischen Gegenden. (Ernährung d. Pflanze 19. 4. 1/1.) BERJU.

Eilh. Alfred Mitscherlich, Franz Dühning, Christian Krull, Susanne v. Saucken und Klara Böhm, *Der Düngungsversuch (Gefäß- und Freilandversuch).* Für die Feststellung der Wrkg. eines Düngemittels sind die Gefäßverss. wegen der größeren Sicherheit und Genauigkeit ihrer Ergebnisse den Felddüngungsverss. vorzuziehen. Auf Grund der Durchschnittsergebnisse von über je 1000 Gefäßverss. und Feldverss. berechnen Vf. für den Wirkungswert  $c$  in der das Gesetz der Wachstumsfaktoren zum Ausdruck bringenden Formel  $\log(A - y) = \log A - cx$  für  $(NH_4)_2SO_4$  den Wert 0,025 und dementsprechend für N den fünffachen Wert 0,125.



Für  $K_2O$  ist  $c = 0,333$  und für *Superphosphat* 0,08. Wie die N-Düngungsverss. haben auch die  $K_2O$  und  $P_2O_5$ -Düngungsverss. Übereinstimmung zwischen Feld- und Gefäßverss. gezeigt. (Landw. Jahrb. 58. 125—58. Jan. Königsberg, Landw. Inst. d. Univ.) BERJU.

Engels, *Kalidüngung und Ertragssteigerung unter besonderer Berücksichtigung der Rentabilitätsfrage*. Allgemeine Betrachtungen über die Notwendigkeit der K-Düngung, die physikalisch-chem. Nebenwrkgg. der Kalisalze im Boden und die physiolog. Bedeutung des K im Leben der Pflanzen. (Ernährung d. Pflanze 19. 9 bis 10. 15/1. Speyer.) BERJU.

Th. Remy, *Düngerwirkung und Zeit der Düngeranwendung*. Auf Veranlassung des Vf. von Karl Franken ausgeführte Kartoffeldüngungsverss. in Vegetationsgefäßen, um festzustellen, ob die Aufnahmezeit auch der Zeit der Düngeranwendung entspricht, zeigten, daß beim N die Anwendungszeit die Ausnutzung verhältnismäßig wenig beeinflusste; immerhin war eine Ausnutzungsabnahme bei später Düngung unverkennbar. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim K. Bei der  $P_2O_5$  sanken Ausnutzung und Nutzwirkung bei späterer Anwendung viel schneller als beim N und K. (Ernährung d. Pflanze 18. 185—86. 15/12. 1922. Bonn-Poppelsdorf, Inst. f. Boden- u. Pflanzenbaulehre.) BERJU.

Pierre Lesage, *Vergleich der Wirkung des Sylvinit und seiner Bestandteile auf die erste Entwicklung der Pflanzen*. Kulturverss. mit *Lepidium sativum* haben ergeben, daß die Gesamtmenge der den Sylvinit zusammensetzenden Salze günstiger wirkt als jedes einzelne, daß aber Sylvinit als solches am meisten das Wachstum fördert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 992—94. 20/11.\* 1922.) SCHMIDT.

M. Popp, *Die Bedeutung einer Magnesiadüngung für unsere Kulturpflanzen*. Gefäßdüngungsverss. in schwach humosen Mg-armen Sandboden und einem hellen Hochmoorboden zu Raygras, Winterroggen und Tomaten im ersten und Winterroggen und Kartoffeln im zweiten Jahre zur Prüfung der Wrkg. von  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  und  $MgCO_3$  neben physiolog. sauren und alkal. K-Düngesalzen, und der Mg-Wrkg. der rohen K-Salze des Handels zeigten in allen Fällen eine deutliche K-Wrkg. Die durch Mg-Düngung erhaltenen Ergebnisse waren dagegen so widersprechende, daß eine ertragssteigernde Wrkg. der Mg-Salze nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die auf Moorboden beobachteten Ertragssteigerungen dürften hauptsächlich der Wrkg. der physiolog.-alkal. Rk. der angewendeten K-Mg-Düngung zuzuschreiben sein. Auch aus den Ergebnissen der Düngung mit den Kaliohsalzen konnte eine Mg-Wrkg. nur in wenigen Fällen festgestellt werden. Auf den Mg-Gehalt der Ernteprodukt hatte die Düngung keinen Einfluß. Zusammenfassend folgert Vf., daß die in den meisten Böden vorhandene Mg-Menge für den Bedarf der geprüften Kulturpflanzen sicher ausreicht und eine Düngung mit Mg überflüssig erscheint. Viel wichtiger ist es, auf die Rk. des Bodens und der Düngemittel zu achten. (Ernährung d. Pflanze 18. 169—172. 15/11. 1922. Oldenburg.) BERJU.

Th. Asdonk, *Zur Frage der Magnesiadüngung*. Im Gegensatz zu POPP (vgl. vorst. Ref.) weist Vf. darauf hin, daß durch andere Forscher namentlich durch Felddüngungsverss. die günstige Wrkg. der Mg-Düngung sicher festgestellt worden ist und auch durch eigene Verss. während der Jahre 1917—1921 bestätigt wurde. (Ernährung d. Pflanze 19. 1—4. 1/1.) BERJU.

C. Picado, *Arsenik als katalytischer Dünger*.  $As_2O_3$  wirkt in Mengen von 1:1 Million bis 1:130000 auf Maispflanzen außerordentlich stark wachstums- und ertragsfördernd. Desinfektor. wirken diese Mengen nicht, außerdem mehrt sich der Ertrag auch auf sterilem Boden bei mit Formoldämpfen sterilisierten Samen. Die Wrkg. dieser As-Spuren scheint katalyt. zu sein. (C. r. soc. de biologie 87. 1338 bis 1339. 23/12.\* 1922.) WOLFF.



**O. Lemmermann und H. Wießmann**, *Untersuchungen über den Einfluß der Zeit der Anwendung auf die Wirkung verschiedener organischer Stickstoffdünger*. Mitteilung über mehrere Jahre hindurch gleichzeitig auf verschiedenen Böden ausgeführte *Düngungsverss.*, um die verschiedene Wrkg. reifer Lupinen als Gründüngung und die Wrkg. des *Blut- und Hornmehles* bei Herbst- oder Frühjahrsanwendung festzustellen. Vff. folgern aus den Ergebnissen ihrer Unterss, daß organ. N-Dünger, soweit sie schnell nitrifiziert werden, erst im Frühjahr dem Boden einverleibt werden sollen. Auf bindigen Böden steht der Anwendung der organ. N-Dünger im Herbst nichts entgegen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 560—74. 1922.) BERJU.

**Raum**, *Zur Stickstoffdüngung der Wiesen*. Vf. legt die aus pflanzenphysiolog. Ursachen entspringenden Nachteile dar, welche im allgemeinen eine N-Düngung der Wiesen nicht als zweckmäßig erscheinen lassen. (Illustr. Landw. Ztg. 42. 159; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 601. 1922. Ref. BERJU.) BERJU.

**H. Pempkert**, *Zur Stickstoffdüngung der Wiesen*. Im Gegensatz zu den Ausführungen von RAUM (vgl. vorst. Ref.) teilt Vf. mit, daß nach seinen langjährigen Erfahrungen durch eine schwache N-Düngung z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder noch besser Kalammonsalpeter, der Leguminosen- und Kleebestand der Wiesen besser wird. (Illustr. Landw. Ztg. 42. 186; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 601. 1922. Ref. BERJU.) BERJU.

**T. J. Martin**, *Zersetzung von Gründünger bei verschiedenen Wachstumsstufen*. Unterss. mit Roggen, Hafer und Buchweizen ergaben, daß die Zers. dieser Pflanzen am schnellsten verläuft und der gründlichste Einfluß auf den Boden erreicht wird durch Anwendung dieser Gründünger bei der Stufe des halben Vollwachstums. Die Höhe der N-Anhäufung war am größten, wenn Gründünger von möglichst hohem Wassergehalt untergebracht wurde. Erst wenn der Gründünger im Boden beträchtlich zers. ist, häufen sich Nitrate im Boden an. (New York. Cornell Sta. Bull. 406. 139. 1921; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 304—5. Dez. 1922. Ref. PABST.) BERJU.

**H. Raebiger**, *Zur Bekämpfung der Rattenplage*. Empfehlung des Ratin-systems zur Bekämpfung von Ratten. (Desinfektion 7. 84—87. Dezember 1922. Halle a. S.) BORINSKI.

**E. Bresslau**, *Die Obstmade und ihre Bekämpfung*. In dem früheren Referat (vgl. C. 1922. III. 586) ist die Angabe nachzutragen, daß das Verf. der Bekämpfung mittels *Uraniagrün* von H. LEHMANN (Die Obstmade I. Ihre Bekämpfung auf wissenschaftlicher Grundlage 1922. Verlag BERLET & Co., Neustadt a. d. Haardt) stammt. (Umschau 26. 358—61. 4/7. 1922.) PFLÜCKE.

**E. Pringault**, *Untersuchung über die Giftigkeit der Dämpfe einiger chemischer Substanzen gegenüber den Phlebotomen*. Untersucht wurden  $\text{SO}_2$ , HCN, Methylalkohol, A., Formalin, Ä., Chlt., Pyridin, Nicotin und Kresole, von denen nur die letzteren für die Praxis empfohlen werden können. (C. r. soc. de biologie 87. 846 bis 848. Juli/Sept. [15/9.\*] 1922. Marseille.) SCHMIDT.

**Ernst Schilling**, *Weißfleckige und stärkehaltige Leinsamen*. Weißfleckigkeit beruhte darauf, daß die Parenchymzellen stark vergrößert und vollständig mit Stärkekörnern gefüllt waren. Die Erscheinung kann als mangelhafte Reife bezeichnet werden. Die weißfleckigen Samen hatten meist ein etwas niedrigeres Tausendkorngewicht, eine nennenswerte Schädigung der Keimkraft war nicht festzustellen. (Faserforschung 2. 276—81. Sorau, Forschungsinst.) SÜVERN.

**H. N. Vinall**, *Die Sonnenblume als Silagepflanze*. Die an 5 Versuchsstationen ausgeführten Analysen von Sonnenblumensilage ergaben im Mittel folgende Zus.: W. 77,8%, Asche 2,4%, Rohprotein 2,2%, Rohfaser 6,3%, N-freie Extraktstoffe



10,4%, Ätherextrakt 0,9%. Von 100 Teilen Silage wurden im Durchschnitt verdaut: Rohprotein 1,09, Rohfaser und N-freie Extraktstoffe 9,3, Ätherextrakt 0,91 Teile. Nährstoffverhältnis 10,4. Nach den Versuchsergebnissen über die Verwendbarkeit dieses Futtermittels eignet sich dasselbe besser für Schlachtrinder als für Milchkühe. Berichte über Fütterungsverss. an Schafen und Schweinen mit größeren Beimengungen von Sonnenblumensilage lauten durchweg günstig. (U. S. Dep. of Agric. Bull. 1045; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 308—10. 1922. Ref. BERJU.)

BERJU.

## F. Bibliographie.

**Glafey, H.**, Rohstoffe der Textilindustrie. 2. Auflage. Leipzig 1922. 8. 202 SS. mit Abbildungen. Mark 10.

**Guertler, W.**, Metallographie. Ausführliches Lehr- u. Handbuch der Konstitution und der physikalischen, chemischen u. technischen Eigenschaften der Metalle und metallischen Legierungen. Band 3: Quellennachweis zur Metallkunde, bearbeitet von **M. Keinert**. Teil 1. Bogen 1—7. Berlin 1922. gr. 8. SS. XVI und 1—112. Mark 240.

**Handbuch der anorganischen Chemie.** Herausgegeben von **B. Abegg** und **Fr. Auerbach**. Band II. Abteilung 2: Die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems. Neudruck. Leipzig 1922. gr. 8. IX und 700 SS. mit Register. Mark 900.

— Dasselbe. Band III. Abteilung 1: Die Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems. Neudruck. Leipzig 1922. gr. 8. X und 466 SS. mit 7 Figuren. Mark 600.

**Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.** Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von **E. Abderhalden**. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 72—76. Berlin-Wien 1922. gr. 8. Mit Figuren.

Lfg. 72 (Abt. 1, Teil 5): **Zemplén, G.**, Kohlenhydrate. Allgemeine und spezielle Methoden zu ihrem Nachweis in qualitativer und quantitativer Beziehung. Ihre Isolierung. Aufbau- u. Abbauprobieren. Teil 2. Mark 288.

Lfg. 73 (Abt. 1, Teil 7): **Slyke, D.**, Die gasometrische Bestimmung von primärem aliph. Aminosäurestickstoff und ihre Anwendung auf physiol.-chem. Gebiete. — **Willstätter, E.**, Alkalimetrische Bestimmung von Aminosäuren und Peptiden. — **Guggenheim, M.**, Biogene Amine (Fäulnisbasen, Extraktivstoffe, Harnbasen). — **Trier, G.**, Nachweis, Darstellung u. Bestimmung methylierter Aminosäuren u. Betaine in Tier- u. Pflanzengewebe. Abbauprobieren u. Aufbauversuche auf dem Gebiete der methylierten Aminosäuren. — **Ehrlich, F.**, Darstellung einiger biochemisch wichtiger Substanzen aus Melasse und Melasseschlempe. — **Wasser, E.**, Biologisch wichtige Aminosäuren, die im Eiweiß nicht vorkommen. Abbaustufen von solchen und von im Eiweiß vorkommenden Aminosäuren. Nachweis, Bestimmung u. Darstellung der von natürlichen u. sonstigen biologisch wichtigen Aminosäuren ableitbaren Abbauprodukte. Mark 720.

Lfg. 74 (Abt. 4, Teil 9): **Loewy, A.**, Stickstoffwechsel des Menschen. Der Wasserwechsel des Menschen. — **Völtz, W.**, Stoffwechselversuche an Tieren. Mark 96.

**Hatchkiss, W. O.**, Mineral land classification. Showing indications of iron formation in parts of Ashland, Bayfield, Washburn, Sawyer, Barron and Chippewa counties. Madison, Wis. 1915. roy. 8. VIII a. 378 pg. w. 8 plates, 39 figures a. 90 maps. cloth.

**Inghilleri-Palermo**, Costituzione chimico ed azione fisiologica. Torino 1922. 8. L. 20.

**Kind, W.**, Das Bleichen der Pflanzenfasern. 2. verm. Auflage. Wittenberg 1922. gr. 8. VIII u. 375 SS. mit 67 Abbildungen u. 3 Plänen. Mark 300.



- Knauth, A.**, Fabrikationstechnik für die Trocknungsindustrie (Nahrungs- u. Futtermittel). Braunschweig 1922. 8. 59 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 36.
- Kraus, Ch. A.**, The properties of electrically conducting systems including electrolytes and metals. New York 1922. 8. Doll. 4,50.
- Lenard, P.**, Über Äther und Uräther. 2. vermehrte Auflage mit einem Mahnwort an deutsche Naturforscher. Leipzig 1922. 8. 66 SS. Mark 80. Auslandspreis: Schw. Fr. 1,50.
- Loeb, J.**, Proteins and the theory colloidal behavior. New York 1922. 8. Doll. 3.
- Loesch, F.**, Chemie. Mit kurzem Abriß aus der Arzneimittellehre. 2. durchgesehene Auflage. Karlsruhe-Berlin 1922. 8. 56 SS. Mark 44.
- Martin, G.** and oth., Modern chemical lecture diagrams. London 1922. 8. w. illustrations. sb. 3,6.
- Merck, E.**, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. 3. Auflage. Darmstadt 1922. 8. IV u. 378 SS. Gebunden. (Kann gegen Vergütung der Herstellungskosten im Betrage von 350 Mark von der Firma E. MERCK, Darmstadt, direkt bezogen werden.)
- Meyer, H.**, und **Gottlieb, E.**, Die experimentelle Pharmakologie als Grundlage der Arzneibehandlung. 6. Auflage. Wien-Berlin 1922. XX u. 694 SS. mit 84 Abbildungen u. 2 farbigen Tafeln. Gebunden. Mark 366.
- Michaelis, L.**, Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. 2. verbesserte Auflage. Berlin 1922. 8. VI u. 318 SS. mit 117 Figuren. Mark 147.
- Mieli, A.**, Pagine di storia della chimica. Roma 1922. 8. L. 18.
- Molisch, H.**, Populäre biologische Vorträge. 2. erweiterte Auflage. Jena 1922. gr. 8. VII u. 307 SS. mit 71 Abbildungen. Mark 120.
- Mordziol, C.**, Die Gebirgsbildung der Erde. Kritik der Erfahrungsgrundlagen und Forschungspläne. Leipzig 1922. gr. 8. 30 SS. Mark 20.
- Ostwald, W.**, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. 7. u. 8. Auflage. Dresden 1922. gr. 8. XVI u. 253 SS. mit 34 Abbildungen u. 6 Tafeln. Mark 120.
- Pauli, W.**, Colloid chemistry of the proteins. Philadelphia 1922. 8. Doll. 2,25.
- Rosenberg, H.**, Pharmakopendium. Ein Führer durch die offiziellen Arzneibücher. Wien-Berlin 1922. gr. 8. VI u. 666 SS. Mark 402.
- Ruer, E.**, Metallographie in elementarer Darstellung. 2. Auflage. Leipzig 1922. gr. 8. X u. 347 SS. mit 140 Figuren u. 5 Tafeln. Halbleinenband. Mark 230.
- Sapper, K.**, Geologischer Bau und Landschaftsbild. 2. Auflage. Braunschweig (Wissenschaft) 1922. 8. VII u. 216 SS. mit 15 Abbildungen. Mark 200.
- Schlick, M.**, Raum u. Zeit in der gegenwärtigen Physik. Zur Einführung in das Verständnis der Relativitäts- und Gravitationstheorie. 4. vermehrte Auflage. Berlin 1922. 8. V u. 108 SS. Mark 75.
- Stark, J.**, Die gegenwärtige Krisis in der deutschen Physik. Leipzig 1922. 8. VI u. 32 SS. Mark 40. Auslandspreis: Fr. 2.
- Die physikalisch-technische Untersuchung keramischer Kaoline. Leipzig 1922. gr. 8. VI u. 145 SS. mit 40 Abbildungen. Mark 160. Auslandspreis: Fr. 8.
- Stickers, J.**, Die wahre Relativitätstheorie der Physik u. die Mißgriffe EINSTEINS. Bielefeld 1922. 8. IV u. 57 SS. Mark 20.
- Technologie**, Chemische in Einzeldarstellungen. Allgemein chemische Technologie. Herausgegeben von **A. Binz**. Leipzig 1922. gr. 8. XVI u. 429 SS. mit 58 Figuren u. 7 Tafeln. Mark 500.
- Inhalt: **Zsigmondi, A.**, Kolloidchemie. 4. Auflage.