

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. E. Ringer, *Professor Doktor, C. A. Pekelharing* †. Nachruf auf den am 18. Sept. 1922 verstorbenen Forscher. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1377—80. 23/9. [20/9.] 1922. Utrecht.) LEWIN.

Julius Ruska, *Al Rāzī (Rhases) als Chemiker*. Vortrag über eine in der Göttinger Bibliothek gefundene Handschrift von AL RAZI, die ein vollständiges Lehrbuch der Alchemie darstellt. Aus persischen Wortstämmen in den techn. Ausdrücken schließt Vf., daß der Inhalt auf die Medizinschule in Gondeschapur zurückgeht. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 719—21. 26/12. [21/10.*] Heidelberg.) JUNG.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und divariante Gleichgewichte*. XXII. (XXI. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1104; C. 1921. III. 1105.) Fortsetzung der Berechnungen über Gleichgewichte von n -Komponenten in $n + 1$ Phasen, wenn die Menge einer der Komponenten sich Null nähert; Einfluß einer neuen Substanz auf ein invariantes Gleichgewicht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 432—44. 11/12. 1922. Leiden, Anorg.-Chem. Lab.) WOLF.

William D. Harkins und Aaron Feldman, *Oberflächenhäutchen*. Die Ausbreitung von Flüssigkeiten und der Ausbreitungskoeffizient. Vff. glauben, daß die Ursache für Benetzung oder Nichtbenetzung einer festen Oberfläche, wie z. B. feuchter Sand durch Petroleum oder ölprägnierter Sand durch W. in engen Zusammenhang mit Ausbreitung oder Nichtausbreitung von Fl. auf einander stehen. Im Anschluß an die Ausbreitungstheorien von RAYLEIGH, LANGMUIR und HARDY deuten Vff. die *B. von Häutchen* thermodynam. und definieren den Wert des „Ausbreitungskoeffizienten“ durch den Ausdruck: $S = W_A - W_C$, worin W_A die Arbeit geleistet durch die Grenzflächenadhäsion der beiden Fl., W_C die Arbeit geleistet durch die Kohäsion der Fl. bedeutet, die sich auf der anderen Fl. oder festen Grenzfläche ausbreitet. Ist die Adhäsion größer, S also positiv, findet Ausbreitung statt, bei größerer Kohäsion bzw. negativem S nicht. Da W_A und W_C durch die freien Oberflächen bzw. Grenzflächenenergien (ν) ausgedrückt werden können, ergibt sich für den Ausbreitungskoeffizienten: $S = \nu_a - (\nu_b + \nu_{ab})$. In dieser Formel können sämtliche ν -Werte experimentell bestimmt werden.

Die Verss. erweisen die Richtigkeit der Theorie. Vff. beobachten das Verh. von 92 organ. Fl. gegenüber W. 71 Körper breiten sich unter B. eines zusammenhängenden Häutchens aus, 21 zerteilen sich unter B. von sog. Fettaguen. Die S -Werte entsprechen bis auf einen Fall (CO_2) den Versuchsergebnissen völlig. LANGMUIRS Theorie (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 1864; C. 1918. I. 984), daß die *B. von Häuten* von der Ggw. polarer Gruppen abhängig ist, konnte nicht bestätigt werden. Doch zeigten organ. Fl. mit polaren Gruppen im Molekül relativ hohe Ausbreitungskoeffizienten und Häute von nur monomolekularer Dicke. Im Gegensatz zu LANGMUIRS Beobachtungen breitet sich *Benzol* auf reinem W. aus, jedoch in mehr als monomolekularer Dicke. Die organ. Fl. zeigen häufig keine Ausbreitung und einen negativen Ausbreitungskoeffizienten, wenn sie Cl, Br, J, —CS, —S und Phenylgruppen im Molekül enthalten. Die Nichtausbreitung wird hier durch den arom. Charakter der Verbb. gefördert. Solche Fl. sind stets unl.

in W., doch können sich andererseits unl. Fll. auch ausbreiten. Die Sättigung des W. mit *Campher* drängt die B. einer Haut zurück, so daß Fll. mit niedrigem, positivem S bei reinem W. sich auf campherhaltigem W. nicht ausbreiten. W. breitet sich auf in W. unl. organ. Fll. nicht aus, zeigt auch stets einen negativen S-Wert. Das Verh. von W. und 22 organ. Fll. gegenüber reinem Hg zeigt, daß bei stets positiven S-Werten auch stets Ausbreitung stattfindet. Der Ausbreitungskoeffizient des Hg gegenüber W. und organ. Fll. ist negativ; Hg breitet sich auch auf keiner fl. Oberfläche aus.

Da bei *festen Oberflächen* die freie Oberflächenenergie sehr groß ist, wird S für alle Fll. stets positiv, die Fll. müssen sich also ausbreiten und die Oberfläche benetzen. Nichtausbreitung tritt nur ein, wenn die feste Oberfläche schon durch ein Häutchen verunreinigt ist, z. B. petroleumfeuchter Sand. Die fremde Haut muß dann erst durch Verdampfung oder Substitution, z. B. mit Hilfe von Seifenlagg. entfernt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2665—85. 1/12. [30/9.] 1922. Chicago, KENT Chem. Lab. d. Univ.)

LINDNER.

H. J. Prins, *Löslichkeit und chemische Konstitution*. Vf. hält den Schluß von HARKINS u. CHENG (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 42; C. 1921. III. 256) bzw. LANGMUIR (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2227; C. 1917. I. 470) für irrig, die Orientierungsphänomene in W. auf die Tendenz der polaren Gruppe, sich in W. zu lösen, zurückzuführen. Die Löslichkeit in PAe. z. B. hängt ab von den gesätt. KW-stoff-, also von nichtpolaren Gruppen. An Hand der in Tabellen angeführten Löslichkeitsverhältnisse verschiedener organ. Verbb. in PAe. und wss. A. zeigt Vf., daß die Löslichkeit mit der Gleichartigkeit und Anzahl der Atome in den betreffenden Verbb. zusammenhängt. — Als bedeutsamen Faktor bei Katalyse und Absorption — welch letztere ja einen Fall von Heterokomplexbildung darstellt — bezeichnet es Vf., daß bei Aufwendung der nötigen Energie zur Dissoziation eines Heterokomplexes, die entstehenden Komponenten entweder nur eine oder beide einen größeren Betrag an Atomenergieinhalt aufweisen, als sie ursprünglich hatten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 25—28. 15/1. 1923. [17/8. 1922.] Hilversum, Lab. POLAK & SCHWARZ Ltd.)

BEHRLE.

Paul Razous, *Die Kolloide und ihre hauptsächlichlichen Anwendungen*. (Vgl. Ind. chimique 9. 200; C. 1922. III. 978.) Es werden erörtert die Anwendungen, die sich auf die schützenden Wrkgg. der *Kolloide* gründen, wie die Haltbarmachung von Farbstofflagg. u. von Emulsionen aller Art (z. B. bei der Herst. der *Margarine*) und solche, die von der Ausflockungsfähigkeit der Kolloide Gebrauch machen. Als Schluß werden die Emulsionen u. ihre Eigenschaften betrachtet. (Ind. chimique 9. 383—85. Sept. 486—89. Nov. 1922.)

RÜHLE.

Herbert S. Harned und Norman J. Brumbaugh, *Der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure in wässrigen Salzlösungen*. Vf. messen die *EK*. folgender Kettentypen: 1. $H_2 | MeCl_2$ in 0,1 n. HCl | HgCl | Hg bei 18, 25, 30°. Me bedeutet Ca, Sr und Ba. Die Molarkonz. der Chloride sinken von 1,3—0. 2. $H_2 | MeCl_2$ in 0,1 n. HCl | gesätt. KCl-Lsg. | HgCl | Hg bei 25°. Me = Ca, Sr, Ba. Molarkonz. der Chloride von 1,3—0. 3. a) $H_2 | KCl$ in HCl | AgCl | Ag und b) $H_2 | KCl$ in HCl | HgCl | Hg. Die HCl ist in der einen Messungsreihe 0,01 n., in der zweiten 0,001 n. Molarkonz. von KCl 3—0,1 (Kette b), 0,1—0 (Kette a). Temp. 18°, 25°, 30°. Aus den gewonnenen Ergebnissen wird die Abnahme der freien Energie und des Wärmegehaltes bei der in der elektrolyt. Zelle sich abspielenden Rk.:



berechnet. Ebenso werden die Änderungen der partiellen molaren freien Energie u. des Wärmegehaltes der in den Gemischen enthaltenen HCl bei 25° berechnet. Der *mittlere Aktivitätskoeffizient* der HCl in Lsgg. der Chloride des K, Na, Li, Ca, Sr u. Ba läßt

sich nach der Formel $Fa' = \sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl} (c + c_1)}{c_1 (c + c_1)}}$ berechnen, in der a_H die Aktivität der H in dem Salz-Säuregemisch, a_{Cl} die Aktivität der Cl' in dem Salz-Säuregemisch, bei den betreffenden Salzkonz. (c) bzw. Säurekonz. (c_1) bedeuten. Das Aktivitätsprod. aus H' u. Cl' läßt sich aus den partiellen freien Energiedifferenzen berechnen. Es werden weiterhin verschiedene Berechnungsarten für den mittleren Aktivitätskoeffizienten in den Säure-Salzgemischen bei den verschiedenen HCl-Konz. angegeben. Bei den Berechnungen ergibt sich bei den geringen HCl-Konz. ein beträchtliches Ansteigen der Aktivität des H'. Dieselbe Erscheinung dürfte nach Ansicht der Vf. auch bei andern Ionen eintreten und besonders bei Lsgg. wl. Salze in Lsgg. anderer Salze von Interesse sein. Als weitere Folgerungen ergaben sich: 1. daß in den Chloridlsgg. der starken zweiwertigen Metalle bei gleicher Konz. u. Temp. die Cl' dieselbe Aktivität haben; 2. daß in den Chloridlsgg. der einwertigen Metalle die Aktivität der Cl' größer ist als bei den Chloridlsgg. der zweiwertigen Metalle gleicher Ionenstärke. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2729—48. 1/12. [11/7.] 1922. Philadelphia, JOHN HARRISON Chem. Labor. der Univ.) LINDNER.

Lise Meltner, *Die Bedeutung der Radioaktivität für kosmische Prozesse*. Vf. gibt eine Übersicht über die Rolle der radioaktiven Substanzen bei der Wärmebilanz und der Altersbest. der Erde wie über das V. von außerrestr. Radioaktivität und die Möglichkeiten der Erklärung der von der Sonne ausgestrahlten Energie mittels radioaktiver Vorgänge, wobei im Anschluß an Verss. von RUTHERFORD auf die B. von He aus H als eventuelle enorme Energiequelle hingewiesen wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 9—11. 6/1. 1923. [25/11. 1922.] Dablen.) BEHRLE.

Bernard A. M. Cayanagh, *Molekulare Thermodynamik*. II. (I. vgl. Philos. Magazine [6] 43. 606; C. 1922. I. 1266.) Die Quantentheorie greift insofern in die molekulare Thermodynamik ein, als der bloß vorübergehende, durch physikal. (elektrostat.) Kräfte bedingte Zusammenhang zweier Atome noch kein Molekül bildet. Im Gegensatz zu einem wahren Molekül, bei dem alle Abstandsverhältnisse durch die Quantenbeziehungen diskontinuierlich geregelt sind, ist in dem erwähnten Fall eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Zuständen möglich. In den Erörterungen wird auf den zeitlichen Verlauf der Vorgänge Wert gelegt. Auch die Zahl der unabhängigen Variablen eines Systems kann unter Umständen je nach der Größenordnung der in Betracht gezogenen Zeiträume verschieden ausfallen. Im einzelnen wird die Thermodynamik komplexer (polymerisierter oder gemischter) Lösungsm. behandelt. (Philos. Magazine [6] 44. 226—47. Juli [März] 1922. Balliol College.) BYK.

C. de la Condamine, *Spezifische Wärmen und Heizwärmen der Gase*. Vf. erklärt die Begriffe der spezif. Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Vol. und stellt in Tabellen und Kurven die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte für die einzelnen Gase zusammen. (Chaleur et Ind. 3. 1797—1804. November 1922.) NEIDHARDT.

H. B. Kruyt und C. F. van Duin, *Heterogene Katalyse und die Richtung adsorbierter Moleküle*. Wird dem Reaktionssystem Adsorptionskohle zugesetzt, so bewirkt dieser Zusatz gemäß den früheren Verss. (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 249; C. 1921. III. 699) stets eine Reaktionsverzögerung. An einer monomolekularen Rk. (die Umsetzung rac. Dibrombernsteinsäure in Bromfumarsäure und HBr) konnte nachgewiesen werden, daß das Adsorbiertsein an sich verzögernd wirkt. Heterogene Katalyse durch Adsorption in positivem Sinne ist dann zu erwarten, wenn die reagierende Gruppe von dem Adsorptionsmittel nach der umspülenden Fl. hingerrichtet ist. Da bei Kohle als Adsorptionsmittel und W. als Milieu die elektr.

polaren Gruppen nach dem W. zu gerichtet sind, wählten Vff. die Rk. von α, β -Dibrompropionsäure mit KJ. Der Zusatz von Adsorptionsmittel bewirkte erwartungsgemäß eine Reaktionsbeschleunigung. Wiederholung der Verss. in CO_2 -Atmosphäre unter Lichtausschluß ergab prinzipiell dasselbe Resultat. Noch ein besseres Resultat war bei der entsprechenden Rk. mit einer Dibrombernsteinsäure zu erwarten, da die Lage der polaren Gruppen bei der Dibrompropionsäure nicht s. ist und die Möglichkeit besteht, daß die Carboxylgruppe stärker richtend wirkt als die Br-Gruppen, infolgedessen letztere nicht die günstigste Lage erhalten. Außerdem läßt die stereochem. Konfiguration erwarten, daß die Orientierung bei Mesodibrombernsteinsäure noch etwas günstiger ist als bei der rac. Säure. Die Versuchsergebnisse, nämlich große Reaktionsbeschleunigung, bestätigen die Theorie der Vff. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 400—2. 11/12. 1922. Utrecht, VAN T'HOFF-Lab. St. Andrews, United College of St. Leonards and St. Salvator.) WOLF.

B. Anorganische Chemie.

Laurence St. C. Broughall, *Theoretische Betrachtungen über das Neonspektrum.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 339; C. 1922. I. 1063.) Angenommen wird, daß 8 der 10 Elektronen des Ne an den Ecken eines Würfels liegen, in dessen Mittelpunkt sich der Kern befindet. Die beiden übrigen Elektronen sollen im Inneren des Würfels auf einer Verbindungslinie der Mittelpunkte eines Paares entgegengesetzter Würfelseiten liegen. Die berechneten Dimensionen und Winkelgeschwindigkeiten beziehen sich auf den n. Zustand des Atoms, als den der gasförmige nicht ohne weiteres anzusehen ist. Doch können die Unterschiede höchstens den Ausfall einiger ultravioletter Linien bedingen. Aus den Energiedifferenzen für die einzelnen Elektronenübergänge im Modell werden in üblicher Weise die Wellenlängen des Spektrums berechnet. Das Ne-Spektrum ist so komplex, daß es nicht möglich erscheint, die gefundenen und berechneten Linien einander zuzuordnen. In einem Schlußabschnitt geht Vf. auf die möglichen Spektren der verschiedenen ionisierten Ne-Atome ein. (Philos. Magazine [6] 44. 204—14. Juli [13/2.] 1922.)

BYK.

Gerhard Niese, *Apparat zur elektrolytischen Reindarstellung von Wasserstoff.* Unter Verwendung der Methode von GAEDE (Ann. der Physik 41. 302; C. 1913. II. 333) zur *Entw. von elektrolyt. reinem Wasserstoff* wird ein App. zur schnellen und sicheren Erzeugung großer Mengen beschrieben, mit dem durch Umschalten auch reiner Sauerstoff dargestellt werden kann. Als Elektrolyt dient 30%ig. chem. reine NaOH, Stromstärke meist 20 Ampère, wovon 8 an der Nebenkathode, wobei in 1 Stde. über 7 l H_2 erzeugt wurden, der nur noch über CaCl_2 u. P_2O_5 getrocknet zu werden brauchte. Als besonderes Kriterium der Reinheit wurden in diesem H_2 durch Kathodenzerstäubung Pt-Spiegel auf Glas hergestellt, die rein graues Aussehen in der Durchsicht zeigten: Spuren von Verunreinigungen im H_2 geben bräunliches Aussehen. (Physikal. Ztschr. 24. 12—14. 1/1. 1923. [7/12. 1922.] Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.)

BEHRLE.

F. H. Newman, *Absorption von Wasserstoff durch Elemente in der elektrischen Entladungsröhre.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 455; C. 1922. I. 1165.) Der Gasdruck lag zwischen den bei früheren Unterss. der gleichen Art benutzten Drucken. Nach Vorverss. beseitigen K und Na das Gas in der Entladungsröhre nur dann, wenn die Oberfläche rein und im Vakuum hergestellt ist. Der H_2 war aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Elektrolyse hergestellt und sehr rein. Die Glaswände wurden durch Erhitzen zur Erweichung von jeder vorherigen Gasbeladung befreit. Das Verschwinden des Gases wurde mittels Druckbeobachtungen verfolgt. Da das Gas von den Wänden der Anode auch ohne Ggw. einer Substanz wie K oder Na absorbiert werden kann, so wurden Leerverss. angestellt. Doch verschwand dabei verhältnismäßig nur

wenig Gas. Nach jedem Vers. wurde die Gefäßwand auf 300° erhitzt und das aus den Wänden in Freiheit gesetzte Gasvolumen bestimmt. Es war in allen Fällen geringer als die vorher verschwundene Gasmenge. Eine neuerliche Entladung brachte das Gas wieder zum Verschwinden. Es handelt sich dabei offenbar um H_2 in dem ursprünglichen Zustand. Neue H_2 -Mengen wurden durch die Entladung weniger gut von den bereits belasteten Wänden aufgenommen. Es tritt eine Art Ermüdung der Glaswand ein. Es werden verschiedene chem. und physikal. Gründe für das Verschwinden des Gases und Absorption durch die Alkalimetalle diskutiert. Eine Reihe der als Absorbentien untersuchten Elemente verbinden sich mit H_2 bei hohen Temp. Doch kommt diese Art von Rk. hier nicht in Betracht, da die Entladungsröhre nicht heißer als -40° war. Das Gas muß daher, um chem. zu wirken, durch die Entladung aktiviert worden sein. Eine Modifikation der Versuchsanordnung gestattete, größere Mengen von Gas auf kleiner Fläche zu absorbieren. Dabei bedeckte sich die verwendete K-Na-Legierung mit einem dünnen kristallin. weißen Überzug, den Vf. als Gemisch der Hydride von K und Na anspricht. Bei größeren Gasmengen wurde die Schicht dunkelgrau; Vf. nimmt hier Lsg. der Hydride in der Legierung an. Bei Unters. von S als Absorbens bildete sich H_2S , der auf eingebrachtem Bleiacetat nachgewiesen wurde. Viel schwerer läßt sich im Falle von P und J, die chem. Wrkg. nachweisen. Die Annahme LANGMUIRS (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 417; C. 1915. I. 1250), daß es sich um atomistischen H handelt, ist zwar für sehr niedrige Drucke möglich, nicht aber für die höheren vom Vf. benutzten Drucke, weil sich hier infolge der Zusammenstöße die Atome nicht weit genug vom Glühdraht ohne Wiedervereinigung entfernen könnten. Die Absorption ist indes sicher keine rein chem., da das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nicht gilt. Die aktive Modifikation des H, die sich in der Entladungsröhre bildet, ist wahrscheinlich dreiatomig. (Philos. Magazine [6] 44. 215—26. Juli 1922. Exeter Univ.) BYK.

R. Vogel, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Edelmetallforschung*. Vortrag über die kristallin. Struktur der Metalle und Legierungen, die Erforschung der Konst. der Metalllegierungen durch Abkühlungskurven und Strukturbilder, die Bedeutung der Mischkristalle für die Legierungstechnik und das Arbeitsprogramm des Forschungsinstituts und Probieramtes für Edelmetalle in Schwäbisch-Gmünd. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 705—8. 19/12. [10/11.*] 1922.) JUNG.

E. Sarin, *Beiträge zur Kenntnis des russischen Kochsalzes*. Bemerkenswert war eine Probe Steinsalz, bestehend aus farblosen, durchsichtigen großen Stücken, von denen bei gelindem Schläge hübsche, vollständig durchsichtige, farblose Kristalle regulären Systems absprangen, Gehalt an NaCl 99,93—99,97%. Gesamtergebnis der Unters. von 68 Proben (im Mittel %): W. 1,06, in W. Unlösliches 0,38, in HCl Unlösliches 0,16, NaCl 97,13, $CaCl_2$ 0,12, $CaSO_4$ 0,91, $MgCl_2$ 0,14, $MgSO_4$ 0,11, Na_2SO_4 0,03, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 0,004. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußm. 44. 244—51. 1/11. [24/9.] 1922. Riga.) GROSZFIELD.

A. B. Pichler, *Nochmals zu Fr. Tiemanns Theorie über die Konstitution der basischen Metalloxyde*. Erwiderung auf TIEMANNs (Chem.-Ztg. 46. 728; C. 1922. III. 956) Einwendungen. (Chem.-Ztg. 47. 48. 16/1.) JUNG.

G. Austerweil, *Nochmals zu Fr. Tiemanns Theorie über die Konstitution der basischen Metalloxyde*. (Vgl. TIEMANN, Chem.-Ztg. 46. 728; C. 1922. III. 956.) Die dualist. Schreibweise befriedigt nicht bei amphoteren Metalloxyden. (Chem.-Ztg. 47. 48. 16/1.) JUNG.

Fr. Tiemann, *Nochmals zu Fr. Tiemanns Theorie über die Konstitution der basischen Metalloxyde*. (Vgl. vorst. Reff.) Antwort an PICHLER. — Bei der von AUSTERWEIL angezogenen Verb. handelt es sich nicht um ein saures Natriumplumbit, sondern um ein neutrales Natriumwasserstoffplumbit $HPbO(OH) + Na =$

HPbO(ONa) + H; bei anderen amphoteren Metallen kommen analoge Verb. nicht vor. (Chem.-Ztg. 47. 48. 16/1.) JUNG.

P. P. Budnikoff und J. K. Syrkin, *Über die Dissoziation des Calciumsulfats bei höheren Temperaturen.* Zur Unters. der Dissoziation des CaSO_4 wurde reiner entwässerter Gips in einem Platinschiffchen von 800—1000° im Heraeus-Ofen, für höhere Temp. im Kryptofen erhitzt. Die Dissoziation fängt bei etwa 800° an und ist bis 1000° unbedeutend; von 1000—1200° wächst die Zers. bis 3,91% an, ist bei 1300° 6,97%; sie ist in der geschmolzenen M. bei etwa 1375° vollständig unter stürmischer Entw. von Dampf. (Chem.-Ztg. 47. 22. 6/1. Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Inst.) JUNG.

Phani Bhusan Ganguly und N. R. Dhar, *Koagulation des Sols von Mangan-dioxyd durch verschiedene Elektrolyte.* Als geeignetes Verf. zur Darst. einer kolloidalen Lsg. von MnO_2 ergab sich die Red. von KMnO_4 mit MnSO_4 ; das Sol konnte mit Gelatine stabilisiert werden. Bei der Entfernung von KHSO_4 und H_2SO_4 durch Dialyse wurde es instabiler. Die in Tabellen wiedergegebenen Ergebnisse führen zu folgenden Schlüssen. Die Best. der koagulierenden Wrkg. verschiedener Elektrolyte zeigt, daß das Gesetz von SCHULZE-HARDY nur teilweise anwendbar ist. Veränderung in der Konz. des Sols verändert die koagulierende Wrkg. der Elektrolyte. Diese ist nicht eine reine Funktion der Valenz, sondern eine spezif. Eigenschaft der Ionen. Die Anionen haben eine deutliche Einwrkg. auf die Koagulation. (Journ. Physical Chem. 26. 701—14. November. [4/5.] 1922. Allahabad [Indien].) JUNG.

H. I. Schlesinger, V. T. Jackson und E. E. Cordrey, *Untersuchungen über Manganate und Permanganate. II. Der Einfluß von Zusammensetzung, Temperatur und Feuchtigkeit auf die Reaktionen bei der Herstellung von Kaliummanganat.* (I. vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 11. 317; C. 1919. III. 180.) Bei gewöhnlicher Temp. verläuft die Rk. zwischen KOH , MnO_2 und O_2 genau gemäß der Gleichung:

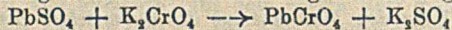
$$4\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Bei Anwendung von Pyrolusit oder anderen unreinen Formen von MnO_2 braucht man zur quantitativen Ausbeute mehr KOH . Überschüssiges KOH führt zur Zers. von K_2MnO_4 , der Höhepunkt liegt bei 60%. Zwischen 235 und 415° ist die Zers. am höchsten. Ggw. von W. kann die Zers. durch Alkali verhindern oder doch verkleinern, so daß man mit Vorteil die Temp. so niedrig hält, daß möglichst wenig Reaktionswasser verdampft. (Ind. and Engin. Chem. 15. 53—57. Jan. 1923. [8/5. 1922.] Chicago [Ill.], Univ.) GRIMME.

O. F. Tower und Martha C. Cooke, *Über die Darstellung von kolloidalen Lösungen von Nickel- und Kobalhydroxyd und einige andere Verbindungen dieser Metalle.* (Vgl. TOWER, Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 501; C. 1900. II. 743.) Vf. erhielten durch Dialyse einer Lsg. von Nickeltartrat in Ggw. einer alkal. Lsg. von Kaliumtartrat und durch Auswaschen von aus verd. Lsgg. gefällttem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kolloidale Lsgg. Von $\text{Co}(\text{OH})_2$ konnten nur sehr verd. Lsgg. erhalten werden. Die Tartrate von Ni und Co bestehen in Ggw. eines Überschusses von Alkali in kolloidaler Form. Die früher mitgeteilten Formeln (TOWER, l. c.) besitzen wenig Wert. Aus ihren Lsgg. erhaltene feste Substanz erwies sich als Nickeltartrat mit mehr oder weniger adsorbiertem Kaliumtartrat. Glycerin verhindert nicht die Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus wss. Lsgg. Zusatz von A. zu einer Lsg. von Nickelacetat in Glycerin erzeugt keinen Nd., es entsteht ein Gel; auf Zusatz von W. oder weiterem A. fiel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus. Beim Stehen des Gels tritt Verflüssigung ein; beim Verdünnen mit W. tritt kein Nd. auf, wenn die Lsg. alkal. ist. Beim Dialysieren entsteht ein Gel, das etwas organ. Substanz enthält, unter Austritt des Alkaliüberschusses. NiS bildet eine kolloidale Lsg. in Ggw. von alkal. Tartratlg. und scheidet sich bei der Dialyse ab. (Journ. Physical Chem. 26. 728—35. November. [Juni.] 1922. Western Reserve Univ.) JUNG.

Jaroslav Milbauer und Kamil Kohn, *Über das Wesen des Chromgelbs.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 91. 410; C. 1916. II. 303.) Die Fällung der citronengelben Töne des *Chromgelbs* kann man als fraktionierte Fällung zweier unl. Salze betrachten. Die fraktionierte Fällung von K_2CrO_4 und K_2SO_4 durch $Pb(NO_3)_2$ ergab folgendes: das Verhältnis von $PbCrO_4$: $PbSO_4$ unmittelbar nach der Fällung ist abhängig von der Zus. der ursprünglichen Lsg.; das molare Verhältnis des $PbCrO_4$ zu $PbSO_4$ ist größer als das von K_2CrO_4 : K_2SO_4 . Das Verhältnis ist unabhängig von der Menge des angewandten Fällungsmittels. Das Verhältnis $\frac{PbCrO_4}{PbSO_4}$:

$\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4}$ ist in gewissen Grenzen eine Konstante. Damit ist die Theorie der Sulfochromate entkräftet. Bei der Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeit des $PbSO_4$ nach der Fällung während der Einstellung des Gleichgewichts:



wurde gefunden, daß sich das System in die Gleichgewichtslage bewegt, deren Größe im 1. Teil der Arbeit bestimmt wurde: bei 20° $\frac{K_2CrO_4}{K_2SO_4} = 0,000277$. Auf-

fallend ist ein rasches Verschwinden des $PbSO_4$ im Nd. Bei der großen Löslichkeit des $PbSO_4$ in Kaliumacetat konnten über die fraktionierende Fällung durch Bleiacetat nur informator. Verss. angestellt werden. Bei den Verss. wurde die B. von *kolloidalem* $PbCrO_4$ beobachtet. — Die Theorien über die B. des Chromgelbs werden einer Kritik unterzogen. Durch Darst. von Mischkrystallen wurde ein *Isomorphismus* zwischen $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ und die B. von *festen Lsgg.* beider Salze bewiesen. Die hellen, beim Auswaschen beständigen Töne des Chromgelbs sind durch diese festen Lsgg. bedingt. (Chem.-Ztg. 46. 1145—48. 21/12. 1922.) Jü.

K. Fajans, *Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption.* (Nach Versuchen von W. Frankenburger.) Bei einem Überschuß von $AgNO_3$ gefälltes $AgBr$ ist, wie bekannt, viel lichtempfindlicher als in Ggw. eines Überschusses des Alkalihalogenides gefälltes. Die Erklärung, daß $AgNO_3$ als Br-Acceptor wirkt, und so die Rückbildung von $AgBr$ verhindert, ergänzt Vf. durch die Annahme, daß an der Oberfläche der $AgBr$ -Körner, die nach den neuesten röntgenometr. Messungen stets die bekannte Ionengitterstruktur des $NaCl$ aufweisen, Ag^+ bzw. Br^- adsorbiert sind. Die Ag^+ verkleinern an der Kornoberfläche den Energieaufwand für die photochem. Primärrk., den Übergang eines Elektrons vom Br^- zum Ag^+ unter B. von atomaren Br und Ag. Nach dem EINSTEINschen Gesetz wird hierdurch die spektrale Grenze der Empfindlichkeit nach größeren Wellenlängen hin verschoben. Die Verss. ergaben als spektrale Empfindlichkeitsgrenze für $AgBr$ mit überschüssigem $AgNO_3$ $> 620 \mu\mu$ gegenüber 410 und $435 \mu\mu$ für ganz reines trockenes $AgBr$ im Hochvakuum und Hg-Dampf als Bromacceptor, ebenso wie für $AgBr$ bei einem Überschuß des Alkalibromids gefällt unter kräftigen sauren Bromacceptoren (H_2SO_3 oder mit H_2SO_4 versetzte Phenylpropionsäure). Bei Anwendung alkal. Acceptoren ($\frac{1}{10}$ -n. $NaOH$, NH_3 , Na_2CO_3) liegt die spektrale Grenze, wie im 1. Fall, im Rot jenseits $620 \mu\mu$. Das Aufhören der Rotsensibilisierung nach einer gewissen Belichtungszeit wird als Wrkg. einer dünnen Oberflächenschicht gekennzeichnet. Nach der Erschöpfung der Rotsensibilisierung stimmt die Empfindlichkeitsgrenze nicht mehr mit der des reinen $AgBr$ überein, sondern liegt im Orange, was Vf. auf eine sensibilisierende Wrkg. der Ag-Keime zurückführt, die jetzt an der Oberfläche vorhanden sind. Quantentheoret. u. thermochem. Berechnungen stützen die Ansicht des Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 499—505. 1/12. [September*] 1922. München.)

D. Organische Chemie.

William H. Bragg, *Die Bedeutung der Krystallstruktur*. In einem Vortrag behandelt Vf. hauptsächlich die Beziehungen zwischen Krystalleinheit und chem. Molekül: die Teilbarkeit der Einheit in Gruppen und den Grad der Ähnlichkeit der Gruppe mit dem Molekül. Als Beispiele führt er ausführlicher an mit Röntgenstrahlenanalyse erhaltene Versuchsergebnisse bei den Dioxybenzolen, insbesondere Resorcin, Dinitrobenzolen, Oxybenzoesäuren, Benzoesäure, Naphthalin, Bzl., Weinsäure und Al_2O_3 , im Hinblick auf ganz neuerdings aufgestellte Regeln von SHEARER. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2766—87. Dez. [26/10.*] 1922.) BEHRLE.

Curt Räth, *Über die Bedeutung und Anwendung des Ozons in der organischen Chemie*. Zusammenfassende Darst. über die Anwendung des Ozons in der organ. Chemie. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 717—19. 26/12. [31/10.] 1922. Berlin.) JUNG.

G. Calingaert, *Über den Mechanismus der thermischen Zersetzung der Pentane*. Um den nur als Brennstoff benutzten, hauptsächlich aus *Pentan* und *Isopentan* bestehenden PAe. vielleicht in techn. wertvolle Prodd. überzuführen, hat Vf. die therm. Zers. dieser beiden Pentane studiert. Im allgemeinen geben die gesätt. KW-stoffe bis 750° wesentlich H_2 , CH_4 u. ungesätt. KW-stoffe, bei höheren Temp. beginnt die B. arom. KW-stoffe.

Versuche. Vf. hat die Pentane bei der möglichst tiefen Temp. von 600° in solcher Geschwindigkeit durch ein Verbrennungsrohr geleitet, daß $\frac{1}{6}$ Grammolekül in der Stde. hindurchging. Die Analyse der Reaktionsprodd. wurde wie folgt ausgeführt: 1. Der Anteil an ungesätt. KW-stoffen wurde durch Bromwasser bestimmt. 2. Die Bromide wurden durch Dest. bzw. Krystallisation in einzelne Fraktionen zerlegt und deren Br-Gehalt festgestellt. 3. Die gesätt. Gase wurden nach der Methode von LEBEAU u. DAMIENS (Ann. de Chimie [9] 8. 221; C. 1918. I. 1181) durch fl. Luft kondensiert, mit Hilfe einer Hg-Luftpumpe fraktioniert und durch Explosion mit O analysiert. — *n-Pentan* (Kp. $35,7-36,2^\circ$, D.¹⁵ 0,6308) gab 44% ungesätt. KW-stoffe, deren Bromide lieferten 6 Fraktionen zwischen < 130 u. 162° , der feste Rückstand krystallisierte aus A. in Nadeln, F. 110° . Danach waren vorhanden: Dibromäthan, Dibrompropan, Dibrombutane u. Tetrabrombutan. Die gesätt. KW-stoffe ihrerseits bestanden in Vol.-% aus 9% H_2 , 21% CH_4 , 45% C_2H_6 , 18% C_3H_8 und 7% C_4H_{10} . Gesamtresultat in %:

H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6
5	12	26	10	4	10	24	3	6

Das Pentamolekül bricht also im wesentlichen in die C_2H_5 - und Propylgruppe auseinander, von denen sich wechselseitig die eine auf Kosten der anderen ab-sättigt, einerseits C_2H_6 und C_3H_8 (zu 55%), andererseits C_2H_4 und C_3H_6 (zu 25%) liefert. Die übrigen 20% entfallen auf die B. einer CH_3 - und Butylgruppe, von denen nur die erstere gesätt. wird unter B. von CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 . — *Isopentan* (Kp. $27,6-28,2^\circ$, D.¹⁵ 0,6245) gab 40% ungesätt. KW-stoffe, deren Bromide lieferten 4 Fraktionen zwischen 140 und 175° , der feste Rückstand krystallisierte aus A. in Nadeln, F. 108° . Danach waren vorhanden: Dibrompropan, Dibrombutane, Dibromisopentane, sowie sehr wenig Tetrabrombutan u. -isopentan. Die gesätt. KW-stoffe für sich bestanden aus 10% H_2 , 50% CH_4 , 38% C_2H_6 , 2% C_3H_{10} . Gesamtresultat in %:

H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6	C_5H_8
6	30	24	1	15	20	4		1	

Das Isopentanmolekül bricht also auf der einen oder anderen Seite des tertiären C-Atoms auseinander. Die erste Rk. gibt eine CH_3 - und eine Isobutylgruppe, nur die erstere sättigt sich unter B. von CH_4 u. den beiden n-Butylenen. Die zweite Rk. gibt eine C_2H_5 - und Isopropylgruppe, von denen sich nur erstere sättigt unter B. von C_2H_6 und C_3H_8 . Die Isopropylgruppe verhält sich demnach der C_2H_5 -Gruppe

gegenüber anders als die Propylgruppe (vgl. oben). Außer diesen beiden 90% des Gesamtvorgangs ausmachenden Rkk. werden noch wenig Amylene, Buta- und Pentadiene gebildet. — Wegen der geringen Ausbeute an ungesätt. KW-stoffen mit 4 u. 5 C-Atomen ist das Verf. wenig aussichtsreich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 130—35. Jan. 1923. [8/6. 1922.] Cambridge.)

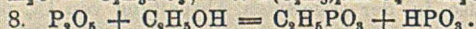
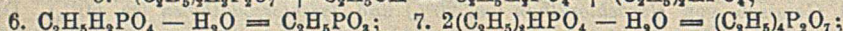
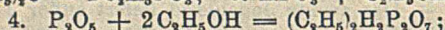
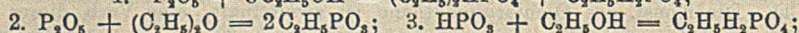
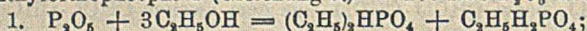
LINDENBAUM.

Lloyd B. Howell, Über die freiwillige Zersetzung ungesättigter aliphatischer Jodchloride. Vf. hat die mit NOYES (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 991; C. 1920. III. 306) begonnene Unters. aliphat. Jodchloride fortgesetzt und die Zers. des 2-Chloräthylenjodchlorids, $\text{Cl}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{JCl}_2$, und 1,2-Dichlor-2-jodäthylenjodchlorids, $\text{J}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{JCl}_2$, studiert. Ersteres gibt außer ClJ hauptsächlich 1,2,2-Trichlor-1-jodäthan, ferner wenig s. Tetrachloräthan u. ein Dichlordijodäthan. Es spaltet zum Teil Cl_2 , zum Teil ClJ ab unter B. der Reste $\text{Cl}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{J}$ u. $\text{Cl}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{Cl}$, an welche sich Cl_2 u. ClJ anlagern; aus dem ersten Rest entstehen $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHClJ}$ und $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHJ}_2$ bzw. $\text{CHClJ}\cdot\text{CHClJ}$, aus dem zweiten $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ und $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHClJ}$. Die Konst. des Dichlordijodäthans ist zweifelhaft, eine Verb. dieser Art ist bisher unbekannt. — Das zweite Jodchlorid liefert außer J und ClJ hauptsächlich 1,2-Dichlor-1,2-dijodäthylen, ferner wenig Chlortrijodäthylen und ein konstant sd. Gemisch von Hexachloräthan (ca. 20%) und Trichlorjodäthylen (ca. 80%). Die Hauptrk. besteht also in der erwarteten Abspaltung von Cl_2 unter B. von $\text{CClJ}:\text{CClJ}$, nebenher spaltet sich ClJ ab unter B. von $\text{CClJ}:\text{CCl}_2$. Außerdem bildet sich $\text{CClJ}:\text{CJ}_2$ und $\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2$. — Ein Vergleich der beiden Fälle lehrt also, daß ein ungesätt. aliphat. Jodchlorid, welches H-Atome enthält, bei der freiwilligen Zers. gesätt. Halogenderivv. liefert, daß aber ein solches, das nur Halogen enthält, ungesätt. Prodd. ergibt, da die Doppelbindung in diesem Fall nicht mehr reaktionsfähig ist.

Versuche. Es wurde wie früher (l. c.) verfahren, die organ. Prodd. wurden mit konz. HCl, W., Soda, Thiosulfatlg., W. gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet u. im Vakuum dest. — 30 g 2-Chloräthylenjodchlorid lieferten bei 30—32 mm ca. 2,7 g zwischen 52 und 53°, 13,2 g zwischen 96 und 105°, 6 g zwischen 145 und 147°. Die erste Fraktion ist im wesentlichen s. Tetrachloräthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, Öl, Kp. 147°, D_{25}^{25} 1,61. Die zweite Fraktion ergibt 1,2,2-Trichlor-1-jodäthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{J}$, Öl, Kp.₃₁ 101—102°, D_{22}^{22} 2,266, n_D^{25} 1,5884, zers. sich über 130°. Die dritte Fraktion ist Dichlordijodäthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$, Öl von angenehmem, zu Tränen reizendem Geruch, Kp.₂₃ 146—148°, D_{25}^{25} 2,861. — 20 g 1,2-Dichlor-2-jodäthylenjodchlorid gaben bei 10—12 mm ca. 6,5 g von 60—65°, 10 g von 109—111°, 1,4 g über 140°. Aus der ersten Fraktion können leicht Krystalle von Hexachloräthan, C_2Cl_6 , F. 187°, erhalten werden, eine weitere Trennung in reine Prodd. gelingt jedoch nicht, das Gemisch siedet konstant bei 182,2°. Die Analyse zeigt ein Gemisch von C_2Cl_6 mit Trichlorjodäthylen, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{J}$, an. Die zweite Fraktion ist 1,2-Dichlor-1,2-dijodäthylen, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{J}_2$, hellgelbes, wohlriechendes, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 243,4°, F. 2,5—3°, D_{20}^{20} 2,934 (l. c.). Die dritte Fraktion liefert Chlortrijodäthylen, C_2ClJ_3 , grüngelbe Blätter aus A., F. 77—78°, ident. mit der von HOFMANN u. KIRMREUTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4235; C. 1910. I. 17) auf anderem Wege erhaltenen Verb., jedoch ohne die angegebene explosive Zers. beim Erhitzen. — Zur Halogenbest. in diesen Verb. war nur die CARIUS-Methode geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 182—87. Jan. 1923. [2/10. 1922.] Houston [Texas], Rice Inst.) LINDENBAUM.

D. Balarew, Die Rolle des Phosphorperoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther. NEF (LIEBIGS Ann. 318. 219; C. 1901. II. 1250) fand, daß P_2O_5 aus A. und Ä. bei 300—350° Äthylen abspaltet. Nun hat Vf. beobachtet (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 102. 34; C. 1918. I. 994), daß HPO_3 schon unter 300° dissoziiert, bei hoher Temp. also nicht wasserentziehend wirken kann. Ferner

muß aus manchen Tatsachen geschlossen werden, daß das W. in den Molekülen h. Dämpfe von A. eine beträchtliche Dampfspannung besitzt, so daß die Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels keine Notwendigkeit sein sollte. Um den Zusammenhang aufzuklären, hat sich Vf. mit der Rk. zwischen A., Ä. und P_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. beschäftigt. Nach CAVALIER (Ann. Chim. et Phys. [7] 18. 449; C. 1900. I. 102) vollzieht sich die Rk. nach Gleichung 1., nach LANGHELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1857; C. 1910. II. 287) zwischen Ä. und P_2O_5 nach Gleichung 2. Über 100° zerfallen die sauren Äthylphosphate (1.), sowie das Äthylmetaphosphat (2.) unter B. von C_2H_4 . Vf. hat folgende Teilvorgänge festgestellt: I. Wird P_2O_5 in ein Gemisch von A. und Ä. eingetragen, so bildet sich HPO_3 . — II. Wird HPO_3 in absol. A. gel., so entsteht Äthylorthophosphat (Gleichung 3.). — III. Aus P_2O_5 und A. bildet sich intermediär Diäthylpyrophosphat (Gleichung 4.). Nach einiger Zeit oder durch Erwärmen vermindert sich die Menge desselben zugunsten des Äthylorthophosphats (Gleichung 5.). — IV. Aus P_2O_5 und A. entstehen



auch neutrale Ester. — V. Die HPO_3 bzw. ihr Ester entsteht zum Teil aus den sauren Orthophosphaten und P_2O_5 (Gleichungen 6. und 7.), dagegen nicht direkt nach Gleichung 8. — VI. Bei gewöhnlicher Temp. bildet sich aus A. und P_2O_5 weder C_2H_4 noch Ä. — VII. Werden Dämpfe von A. bei $120-160^\circ$ über P_2O_5 geleitet, so erhält man beliebige Mengen C_2H_4 so lange, bis das P_2O_5 in H_3PO_4 übergegangen ist. Je höher die gewählte Temp., um so geringer ist die Wasseraufnahme des P_2O_5 . Außerdem dest. stets erhebliche Mengen von Äthylphosphaten mit über. — Aus diesen Verss. läßt sich folgern, daß unter 100° aus A. und P_2O_5 nur Additionsprodd., saure Ester der Ortho- und Pyro-, vielleicht auch der Ester der Metaphosphorsäure gebildet werden, die über 100° unter B. von C_2H_4 zerfallen. Vf. ist der Ansicht, daß diese Prodd. intermediär auch dann entstehen, wenn gleich bei Temp. über 100° gearbeitet wird; dafür spricht das Auftreten von Äthylphosphaten neben C_2H_4 (vgl. VII.). Obgleich sich nun die Additionsfähigkeit von A. an P_2O_5 mit steigender Temp. verringern dürfte, meint Vf., daß selbst die B. von C_2H_4 bei $300-350^\circ$ (NEF) mit der Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe in Zusammenhang gesetzt werden müsse, was er theoret. zu begründen sucht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 368-77. Dez. [24/7.] 1922. Sofia, Chem. Inst. der Univ.)

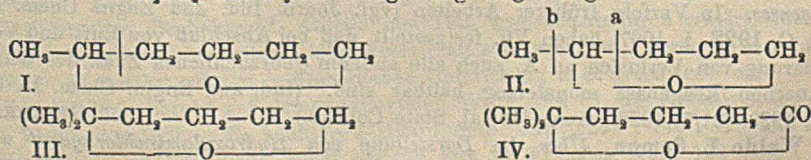
LINDENBAUM.

R. Locquin und Sung Wouseng, Über die Darstellung der Dialkylvinylcarbinole. Vf. unterwerfen die von ihnen beschriebenen (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1427; C. 1923. I. 33) Dialkyläthylvinylcarbinole der partiellen Red. mit Ni u. gelangen zu tertiären Äthylalkoholen, die sie Dialkylvinylcarbinole nennen, vom Typus $RR' \cdot C(OH) \cdot CH : CH_2$, welcher Vorgang vordem von RUZICKA und FORNASIR (Helv. chim. Acta 2. 182; C. 1919. I. 815) mit anderen Mitteln erzielt wurde. Die Red. mit Pt oder Pd war ungeeignet, zumal hierbei Zerfall unter B. des Ausgangsketones stattfindet. Die Red. mit Ni erfolgte nach den Angaben von BROCHET (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1351; C. 1914. II. 19) bei gewöhnlichem Druck und Temp. mit etwa 10% Ni vom Gewicht der Substanz, die im gleichen Vol. CH_3OH gel. ist, in einer Literflasche unter Schütteln, wobei unter Erwärmung für $\frac{1}{2}$ Mol. Substanz bis zu 101 H_2 in der Stde. aufgenommen werden. Nach Aufnahme des berechneten Vol. wird unterbrochen, filtriert, CH_3OH abdest. und mit 20%ig. $AgNO_3$ zur Entfernung etwaiger Spuren von Acetylenverb. behandelt, mit W.-Dampf abgelassen

und fraktioniert. Ausbeuten 70—75%. — Die Dialkylvinylcarbinole sind fl. und haben die gleichen Kpp. wie das Ausgangsmaterial und der völlig gesätt. Alkohol, weshalb sie nicht absol. rein zu erhalten sind, zumal sie hartnäckig W. zurückhalten, mit dem sie Hydrate bilden. Zur Trocknung werden sie über KOH oder Na dest. Sie können leicht zu KW-stoffen dehydratisiert werden und liefern mit CH_3MgJ in Isoamyläther quantitativ Methan. Sie sind schwer veresterbar u. geben, wenn auch schwierig Allophanate, die wegen der gesätt. Beimengungen schwer zu reinigen sind. — *Methylisoheptylvinylcarbinol*, $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$, Kp.₁₅ 89—91°. — *Dipropylvinylcarbinol*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, Kp.₁₃ 75—76°. *Allophanat*, F. gegen 112°. *Methylpseudo-butylvinylcarbinol*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Kp. 146—147°. D^{20}_4 0,8576; $n_D^{20} = 1,4432$. Mol.-Refr. 39,57, berechnet 40,20. *Allophanat*, F. 167—168° (Hg-Bad, Zers.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1551—53. 12/6.* 1922.)

SIELISCH.

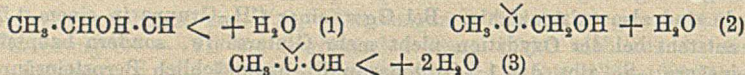
Adolf Franke und Fritz Lieben, *Über die Oxydation von 1,4- und 1,5-Oxyden*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 1431; C. 1915. I. 303.) Zur Klärung der Frage, ob die „Ringverengung“ schon bei den 1,5- oder erst den 1,6-Diolen eintritt, wurden einige Oxyde von feststehender Konst. (1,5- u. 1,4-Oxidopentan, 1,5-Oxidohexan u. 1,5-Oxido-5-methylhexan) der Oxydation (mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. bei Zimmertemp.) unterworfen zwecks Feststellung, ob aus den Prodd. ein Rückschluß auf die Konst. des Oxyds möglich ist. 1,5-Oxidopentan liefert dabei glatt Glutarsäure (Spuren Ameisensäure), demnach findet bei der Einw. von H_2SO_4 auf 1,5-Pentandiol keine Ringverengung statt wie beim 1,6-Hexandiol (FRANKE und LIEBEN, l. c.). 1,5-Oxyde sind also existenzfähig. Bei Ggw. einer CH_3 -Gruppe in einem 1,5-Oxyd jedoch entsteht bei der Oxydation nicht mehr Glutarsäure, sondern hauptsächlich Bernsteinsäure. So gibt das 1,5-Oxidohexan (I.) hauptsächlich Bernsteinsäure und nicht ganz reine Essigsäure. Glutarsäure war nicht sicher nachweisbar. Demnach greift hier die Oxydation zwischen den Kohlenstoffen 4 und 5 an. Dem entspricht das Verh. beim 1,4-Oxidopentan (II.), das nach a) hauptsächlich in Essigsäure und Oxalsäure (statt Malonsäure) und nach b) in wenig Ameisensäure u. Bernsteinsäure zerfällt. Die Oxydation scheint bei den Oxyden also ähnlich wie bei den Ketonen (vgl. WAGNER, Journ. f. prakt. Ch. 44. 304; C. 91. 848) zu verlaufen. 1,5-Oxidohexan aus 1,5-Hexandiol ist identisch mit dem von FRANKE und LIEBEN (l. c.) aus 1,6-Hexandiol gewonnenen Oxyd, wie sich außer aus gleichem Kp. u. D. auch aus der B. gleicher Oxydationsprodd., hauptsächlich Bernsteinsäure und Essigsäure, ergibt. Bei Ggw. eines tertiär gebundenen C-Atoms geht die Oxydation nur bis zum Lacton, das gegen weitere sehr widerstandsfähig ist. So gibt das 1,5-Oxido-5-methylhexan (FRANKE, KOHN, KOVACEVIC, Monatshefte f. Chemie 28. 1013; C. 1907. II. 1599) (III.) bei der Oxydation hauptsächlich das Lacton (IV.) neben wenig Aceton und Bernsteinsäure. Die B. des Lactons zeigt zugleich, daß bei Einw. von H_2SO_4 auf 5-Methylhexan-1,5-diol, dessen Konst. aus der Synthese hervorgeht, keine Ringverengung erfolgt. Auch bei Oxydation des Diols entsteht das Lacton (FRANKE, KOHN, KOVACEVIC, l. c.). Demnach läßt sich mit Hilfe der Oxydation der Oxyde nicht nur entscheiden, ob 2 Oxyde isomer oder ident. sind, sondern vielfach ist auch die Best. der Konst. der Oxyde so möglich und daraus wieder erkennbar, ob bei Einw. von H_2SO_4 auf Glykole Ringverengung stattgefunden hat oder nicht.



Versuche (mit Susi Glanbach). 1,5-Pentandiol, aus Pentamethylenbromid (V. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2338; C. 1905. II. 493) mit K_2CO_3 in sd.

W. neben Oxyd, das nach der Rk. abdest. wurde. Schwach gelbliche, eigenartig riechende, dickliche Fl., Kp. 236—239°, Kp.₁₁ 129—130°, Kp.₁₇ 145—147°. Glatt über das Diacetylderiv., aus Bromid mit Ag-Acetat u. Eg. am Wasserbade. Kp.₂₈ 136 bis 138°, Kp. 241° (Zers.) bei Atmosphärendruck. — 1,5-Oxidopentan, aus Glykol mit 60%ig. H₂SO₄ im Rohr bei 110° (HOCHSTETTER, Monatshefte f. Chemie 23. 1073; C. 1903. I. 393), Kp. 80—82°. — 1,4-Oxidopentan, aus 1,4-Pentandiol, dieses durch Red. von Acetopropylalkohol nach POSSAN V. EHRENTAL (Monatshefte f. Chemie 24. 353; C. 1903. II. 551). — 1,5-Oxidohehexan, durch Red. von Acetobutylalkohol mit 4%ig. Na-Amalgam im CO₂-Strom, dann Kochen des Diols mit 30%ig. H₂SO₄. — Lacton (IV.), bei Oxydation von 1,5-Oxido-5-methylhexan (vgl. oben). Überschuß von KMnO₄ mit H₂O₂ entfernt. Filtrat mit W. dest. (Aceton flüchtig), Rückstand angesäuert und ausgeäthert. Ca-Salz mit Kalkwasser aus dem Ä.-Rückstand und Eindampfen der Lsg., daraus freies Lacton, Kp. 220—225°. Öl von charakterist. Geruch, erstarrt beim Abkühlen nicht. (Monatshefte f. Chemie 43. 225—36. 3/11. [6/4.] 1922. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

William Lloyd Evans, Über die Oxydation von Propylenglykol mit Kaliumpermanganat. (Vgl. EVANS u. SEFTON, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2276; C. 1922. I. 402.) Vf. zeigt an Hand von Kurven, daß die einzigen Oxydationsprodd. des Propylenglykols in neutraler Lsg. bei 50 und 75° Essigsäure und CO₂ sind. Mit steigendem Alkaligehalt tritt mehr und mehr Oxalsäure hinzu, während CO₂ zurücktritt. Die Dissoziation vollzieht sich offenbar nach drei Richtungen:

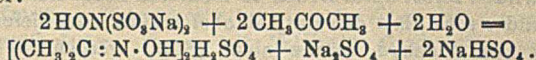


Danach wären die ersten Oxydationsprodd. Milchsäurealdehyd (1), Acetol (2) und Brenztraubensäurealdehyd (3), und Milchsäure und Brenztraubensäure wären als Zwischenprodd. des Gesamtvorgangs anzusehen. Milchsäure kann außer aus ihrem Aldehyd (1) durch Umlagerung von Brenztraubensäurealdehyd (3) entstehen. Brenztraubensäure kann sowohl aus dem Aldehyd (3), als auch durch Oxydation von Milchsäurealdehyd (1) bzw. Milchsäure u. Acetol (2) (vgl. EVANS u. WITZEMANN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1036; C. 1912. II. 1006; EVANS u. HOOVER, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1730; C. 1923. I. 35) gebildet werden. Acetol entsteht auch aus Milchsäurealdehyd durch Umlagerung. — Die Essigsäure stammt wahrscheinlich aus Acetaldehyd, der sich durch Dissoziation des Milch- und Brenztraubensäurealdehyds mit steigendem Alkaligehalt bildet, ferner durch Oxydation der Brenztraubensäure. — Wie Oxalsäure aus Brenztraubensäure entsteht, haben EVANS u. HOOVER (l. c.) gezeigt. Außerdem verdankt sie ihr Entstehen dem durch Enolisation des Acetaldehyds gebildeten Vinylalkohol. — CO₂ bildet sich erstens aus CH₂O, zweitens durch Oxydation der Brenztraubensäure, drittens der Glyoxylsäure. Daß mehr als 1 Äquivalent CO₂ entsteht, stimmt überein mit den Beobachtungen von EVANS u. WITZEMANN (l. c.). — Bei 75° ist die Menge der CO₂ größer, die der Essigsäure kleiner als bei 50°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 171—76. Jan. 1923. [31/7. 1922.] Ohio State Univ.) LINDENBAUM.

Henry Gilman und Charles H. Meyers, Haltbarkeit des Grignardschen Reagens. In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 243; C. 1922. I. 1067) haben Vf. festgestellt, daß bei Abschluß von Luft und Verhinderung von Verlusten an Ä. auch alle anderen gebräuchlichen Zuss. des GRIGNARDSchen Reagenses monatelang haltbar sind. (Ind. and Engin. Chem. 15. 61. Jan. 1923. [21/7. 1922.] Ames [Iowa], State College.) GRIMME.

Waldo L. Semon, Über die Darstellung von Hydroxylaminchlorhydrat und Acetoxim. Vf. benutzt zur Darst. von Hydroxylamin die Methode von DIVERS (Journ. Chem. Soc. London 69. 1665), erzielt aber durch gewisse Abänderungen

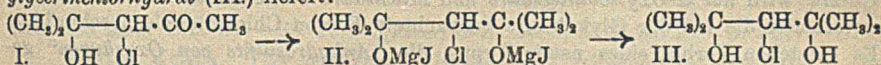
Ersparnis an Zeit und Kühlmaterial. Das gebildete Hydroxylamindisulfonat führt er, eine Beobachtung von RASCHIG (LIEBIGS Ann. 241. 161) benutzend, mit Aceton in *Acetoxim* über:



Das Acetoxim läßt sich leicht rein gewinnen oder durch Zers. mit HCl in *Hydroxylaminchlorhydrat* überführen (vgl. JANNY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 170).

Verss. Eine Lsg. von 325 g Na_2CO_3 in 900 ccm W. wird mit SO_2 gesätt., erst mit W., dann mit Kältemischung gekühlt und langsam zu einer Lsg. von 410 g techn. NaNO_2 in 1,5 l W. + 1,5 kg Eis gesetzt. Dann wird unter Kühlung, so daß die Temp. unter 0° bleibt, SO_2 bei zu saurer Rk. eingeleitet, 420 ccm techn. Aceton zugefügt und auf 70° erhitzt. Nach Abkühlen über Nacht wird mit starker NaOH neutralisiert, die ölige Schicht von Acetoxim abgetrennt, das in der wss. Lsg. bleibende mit Dampf übergetrieben. Ölschicht + Destillat werden mit 450 ccm konz. HCl dest., das Aceton geht über, die Lsg. wird ganz eingedampft. Ausbeute an rohem *Hydroxylaminchlorhydrat* 53–77%. — Zur Gewinnung von *Acetoxim* wird die wss. Lsg. nach Trennung von der Ölschicht mit Bzl. extrahiert und die Benzollsg. zusammen mit der Hauptmenge dest. Ausbeute 280–320 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 188–90. Jan. 1923. [2/10. 1922.] Seattle, Washington, Univ.) LINDENBAUM.

Pastureau und Henri Bernard, *Über das Chlorhydrin des Mesityloxyds und seine Umwandlung in das Chlorhydrin des Tetramethylglycerins*. *Mesityloxydchlorhydrin* (I.) gibt mit CH_3MgJ eine in Ä. l. Verb. (II.), die mit W. das *Tetramethylglycerinchlorhydrat* (III.) liefert:



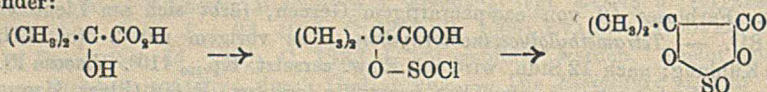
Experimentelles. *Mesityloxydchlorhydrin*, aus Mesityloxyd und HOCl , die nach BAEYER, LAUCH, BAMBERGER aus $\text{B}(\text{OH})_3$ und Calciumhypochlorit hergestellt wurde. Farbloses Öl von campherartigem Geruch, färbt sich am Licht violett, Kp_{10} 81° . — *Tetramethylglycerinchlorhydrin*. Aus vorigem mit 2 Mol. CH_3MgJ unter Kühlung; nach 12 Stdn. wird mit Eisw. zersetzt. Kp_{100} 110° . Viscose Fl., die sich am Licht bräunt und allmählich krystallin. erstarrt, F. 60° (Block Maquenne), l. in W., ll. in A. und Ä. Die Rk. läßt sich wahrscheinlich verallgemeinern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1555–57. 12/6.* 1922.) SIELISCH.

H. Gault und R. Guillemet, *Über die Chlorierung des normalen Butylalkohols*. (Vgl. KRONSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1; C. 1921. I. 400.) Die Unterss. wurden im diffusen Licht unter verschiedenen Bedingungen, mit und ohne Eisenzusatz, bei verschiedenen Temp., durch Einleiten von Cl in den Alkohol und umgekehrt, durchgeführt zum Zwecke, die Chlorierung zu begrenzen und zu dirigieren. Bei Ggw. von Fe war der Anteil des nicht gechlorten Alkohols stets größer, die Zahl der gebildeten Verb. aber geringer als ohne Fe. Letzteres setzt also die Einw. des Chlors herab. Bei der umgekehrten Chlorierung entstanden, neben den sonstigen, noch höher sd. Prodd. Bei der Chlorierung in der Wärme fehlten unerwarteterweise die höher sd. Anteile zum Teil, was sich dadurch erklärt, daß die Chlorierungsprodd. in erster Linie Acetale zu sein scheinen, deren B. durch die Wärme begünstigt, deren weitergehende Chlorierung aber erschwert wird. Die Aldehydbildung beruht auf der oxydierenden Wrkg. des Cl, die Acetalisierung auf der Wrkg. des HCl. — Es konnten 4 Hauptprodd.: Kp_{15} 122° ; 140° ; 160 und 180° isoliert werden. Untersucht wurde bislang nur die Fraktion Kp_{15} 138 – 140° , die den Hauptteil mit 60–79% Ausbeute ausmacht, wenn trockenes Cl ohne Kühlung in den Alkohol geleitet wird. Das Prod. erwies sich als das *Dibutylacetal* eines

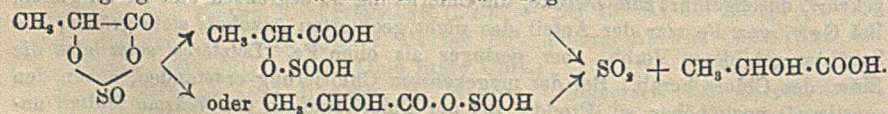
Dichlorbutyraldehydes, $C_4H_6Cl_2[O(CH_2)_3CH_3]_2$. Farblose, geruchlose Fl.; sehr widerstandsfähig gegen hydrolyt. Spaltung; sd. KOH ist in 12 Stdn. ohne Einfluß, verd. HCl und H_2SO_4 wirken selbst unter Druck in mehreren Stdn. nur wenig ein. Konz. H_2SO_4 dagegen bildet sehr glatt den Butylalkohol zurück oder liefert bei Ggw. von Eg. Butylacetat. Der Aldehyd konnte nicht gefaßt werden. — Oxydation mit Chromsäuregemisch ergab in essigsaurer oder schwach wss. Lsg. Butylacetat oder Butylbutyrat und in beiden Fällen ein *Butyldichlorbutyrat*, Kp.₁₆ 110°. — Essigsäureanhydrid im Rohr bei 200° zers. völlig zu Butylacetat. Die beiden Chloratome haften sicher in der Aldehydkomponente. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 367 bis 369. 16/8.* 1922.) SIELISCH.

Neil E. Gordon und E. Emmet Reid, *Die Löslichkeit von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Die Verteilung der niederen Säuren, besonders Ameisensäure zwischen Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. WROTH und REID, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2316; C. 1917. I. 626.) Vff. haben die Verteilung von *Ameisensäure* bei 25° zwischen W. u. Baumwollsamöl, Ceresin, Bzl., Toluol, Xylol, CCl_4 , CS_2 u. Bromoform, von *Essigsäure* zwischen W. u. Baumwollsamöl und Ceresin, von *Propionsäure* und *Buttersäure* zwischen W. u. Baumwollsamöl sowie die Löslichkeit der Säuren in den Lösungsm. bestimmt (Tabellen im Original). Aus dem Verteilungskoeffizienten läßt sich die theoret. Löslichkeit der Ameisensäure in W. zu 2068 g in 100 g W. berechnen. (Journ. Physical Chem. 26. 773–89. November 1922. Baltimore.) JUNG.

E.-E. Blaise und Montagne, *Einwirkung von Thionylchlorid auf die α -Oxysäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1173; C. 1922. III. 1287.) Die Unters. wird auf *α -Oxyisobuttersäure* und *Milchsäure* ausgedehnt. In beiden Fällen unterbleibt die bei der Glykolsäure beobachtete B. von Chlorthionylsäurechloriden. Es entstehen Verbb. eines neuen Typus, die „*Anhydrosulfite von Oxysäuren*“ genannt werden, und die wahrscheinlich aus zunächst gebildeten Chlorosulfiten der Säuren durch HCl-Abspaltung entstehen; für *α -Oxyisobuttersäure* wäre der Verlauf folgender:



Milchsäureanhydrosulfit, Kp.₁₀ 72–74°. — *α -Oxyisobuttersäureanhydrosulfit*, Kp.₁₁ 63°. Beide zers. sich unter gewöhnlichem Druck bei 120–125° unter B. von SO_2 und Polyactiden, weißen MM., die mit sd. Alkalien die Oxysäuren zurückbilden. — Die Anhydrosulfite sind äußerst empfindlich gegen W. Milchsäureanhydrosulfit bedeckt sich beim Stehen an der Luft mit schönen Krystallen, F. gegen 90°, die schnell verschwinden, wobei schließlich nur *Milchsäure* hinterbleibt. Der Vorgang vollzieht sich wahrscheinlich wie folgt:

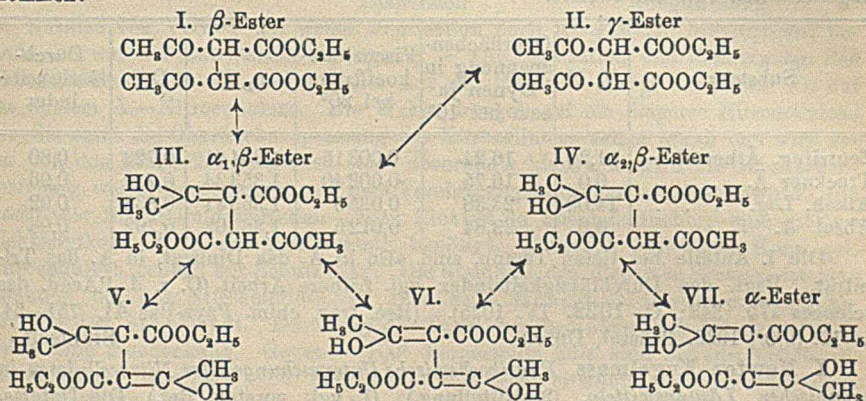


Beim Oxyisobuttersäureanhydrosulfit war ein entsprechendes Zwischenglied nicht nachweisbar. Mit Alkoholen entstehen äußerst leicht und quantitativ unter B. von SO_2 die Ester, mit Arylaminen die Amide der Oxysäuren. Mit Phenylhydrazin werden unter B. von Thionylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : SO$, die Oxysäuren zurückgebildet. — Neben dem Anhydrosulfit entsteht mit $SOCl_2$ bei der Milchsäure das *α -Chlorpropionylmilchsäurechlorid*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$, Kp.₁₁ 100–103°. Anilid, F. 116°. Bei der *α -Oxyisobuttersäure* entsteht als Nebenprod. einerseits *α -Chlorisobuttersäurechlorid*, Kp. 113–114°, Anilid, F. 69–70°

andererseits α -Chlorisobutryl α -oxyisobuttersäurechlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{COOC}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COCl}$, Kp.₁₇ 99–101°. Anilid, F. 115°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1553–55. 12/6.* 1922.)

SIELISCH.

H. P. Kaufmann, *Keto-Enoltautomerie*. I. Über die desmotrop-isomeren Diacetbernsteinsäureäthylester. Verss. mit Wilhelm Gras. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. siehe C. 1922. III. 1122.) Reiner α_1, β -Ester, frei von α_2, β -Ester, wird durch häufiges Ausschütteln mit niedrig sd. Lg. gewonnen; reiner α_2, β -Ester durch Ausfrieren nach KNORR und Krystallisation aus Lg. in Ä.-CO₂-Schnee. Auf Grund der Verss. wird folgendes Schema der Umlagerung der Isomeren angenommen:



(LIEBIGS Ann. 429. 247–83. 20/11. [29/4.] 1922. Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BEN.

Walter Krohs, *Über α - β -Dioxytelargonsäure*. (Vorläufige Mitteilung). Die nach HARDING und WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London 97. 299; C. 1910. II. 1344) dargestellte Nonylensäure liefert mit 2%ig. KMnO₄-Lsg. α , β -Dioxytelargonsäure, F. 119°–123°. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit 60%ig. H₂SO₄ wird keine ungesätt. Verb. gebildet, sondern ein nicht trennbares Gemisch von Anhydriden. Behandlung mit einem Gemisch von 60% H₂SO₄ u. 40% Eg. liefert eine Monoacetylverb., wahrscheinlich α -Acetyl- α , β -dioxytelargonsäure. Mit Cinchonin erhält man durch mehrmalige Fraktionierung die l-Form der Dioxytelargonsäure, $[\alpha]_D^{16} = -17,44^\circ$. Die d-Form erhält man aus den Mutterlaugen nicht ganz rein, bisher $[\alpha]_D^{16}$ höchstens $= +13,68^\circ$. Über das Dinitrat, CH₃·(CH₂)₈·(CHONO₂)₂·COOH, gelangt man zur Diketopelargonsäure CH₃·(CH₂)₈·(CO)₂·COOH, F. 95–96°, u. ihrem Disemicarbazon, F. 160°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 336–38. Dez. [5/10.] 1922. Berlin, Univ., Pharm. Inst.) LANGER.

I. Newton Kugelmass, *Physikochemische Untersuchungen der Nitrocellulosen in organischen Lösungsmitteln*. (I. Mitteilung.) Nitrocellulosen werden in ihrem Verh. gegen Lösungsm. bei tiefer Temp. untersucht. In trockenem Ä. bilden sich über der Nitrocellulose, von der sich ein geringer anorgan. Nd. absondert, opalisierend blaugefärbte Suspensioide. In absol. A. bildet sich eine obere klare Lsg., etwas viscoser als A. selbst, die kein TYNDALL-Phänomen zeigt; darunter erscheint eine trübe Schicht mit aufgequollener Nitrocellulose, darunter wenig faserige Flocken von Nitrocellulose und am Boden des Gefäßes ein anorgan. Nd. — Zur Darst. der Nitrocellulose wurde eine konz. wss. Suspension von Filtrierpapier nach und nach in ein mit 10% W. verd. Gemenge von 1 Teil HNO₃ u. 4 Teilen H₂SO₄ eingetragen. Der Gesamtgehalt an W. blieb unter 20%. Nach 2-std. Einw. bei 20° wird filtriert, ausgewaschen, gekocht, wieder, zunächst mit alkal., dann mit dest. W. gewaschen, zentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Der N-Gehalt be-

trug 11,9%. — Bei den Verss. wurden bestimmte Mengen in absol. A. bzw. Ä. gebracht, und das geschlossene Gefäß wird in ein DEWAR-Gefäß, das mit einem Gemenge von fl. Luft, CO₂ und A., Ä. oder Aceton gefüllt ist, gestellt. — Nitrocelluloseäthersol. Der N-Gehalt der Nitrocellulose des Soles betrug 13,75%. Nach dem Zentrifugieren des Soles zur Entfernung der dispersen Phase trat das TYNDALL-Phänomen noch auf; der Rückstand enthielt jetzt 11,2% N, was einem Dinitrat entspricht. Es war eine Trennung der Nitrocellulosen eingetreten. Wegen der physikal. Eigenschaften vgl. die Tabelle. — Alkoh. Nitrocellulosesol. Der N-Gehalt betrug 14,02%, was einem Trinitrat entspricht. Wegen der physikal. Eigenschaften vgl. die Tabelle.

Substanz	% N	Oberflächen- spannung in Dynen je ccm bei 10°	Viscositäts- koeffizient bei 20°	n _D ^{17,5}	D. ²⁰	Durch- lässigkeits- index
Zentrifug. Äthersol .	11,20	16,24	0,00315	1,35461	0,724	0,80
Trockner Ä. . . .	0,0	16,75	0,00240	1,35334	0,719	0,96
Alkoh. Lsg. . . .	14,02	23,38	0,0355	1,36341	0,833	0,92
Absol. A.	0,0	23,84	0,0125	1,36102	0,792	0,98

Die l. Anteile bei tiefen Temp. sind also in Ä. das Dinitrat, in A. das Trinitrat. Bzgl. des Durchlässigkeitsindex vgl. frühere Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 343; C. 1922. IV. 1025). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 751—54. 15/12. [9/9.] 1922. Brüssel, Univ.)

SIELISCH.

I. Newton Kugelmass, *Physikochemische Untersuchungen der Nitrocellulosen in organischen Lösungsmitteln*. (2. Mitteilung.) (1. vgl. vorsteh. Ref.) Die Unterss. werden bei verschiedenen Temp. fortgesetzt. — Veränderung der Viscosität des Nitrocellulosesols in Ä. mit der Temp. Die Viscositätsbestst. erfolgten nach SCARPA. Die Ergebnisse werden graph. und durch folgende Tabelle wiedergegeben:

Absol. Temp.	Viscosität Nitrocellulose-Ä	Koeffizient für Ä.	Differenz der Koeffizienten	Absol. Temp.	Viscosität Nitrocellulose-Ä	Koeffizient für Ä.	Differenz der Koeffizienten
295°	0,00 240	0,00 240	0,00 000	180°	0,00 270	0,00 422	0,00 148
278°	262	262	000	200°	500	384	116
265°	270	270	000	220°	480	362	118
248°	305	290	015	226°	422	338	084
240°	335	300	035	245°	360	300	060
227°	376	320	056	260°	310	278	042
220°	422	350	072	290°	278	260	018
200°	490	380	110	300°	255	246	011
180°	565	420	145	310°	240	240	000

Bei —20° existiert eine krit. Temp., bei der die Abweichung zwischen Ä. und dem Äthersol erscheint; gleichzeitig setzt das TYNDALL-Phänomen ein, das parallel mit der Viscositätssteigerung bei fallender Temp. zu gehen scheint. Die Viscosität des Äthersols scheint sich bei etwa —98° einem asymptot. Grenzwert zu nähern. — Peptisation und Koagulation der Äthersole durch verschiedene Reagenzien. Unter dem Einfluß eines elektr. Potentials von 4 Volt wandern die Teilchen zur Anode. Bei der Zufügung ätherl. organ. oder anorgan. Stoffe zeigte sich, daß eine bestimmte Minimalkonz. des Reagens ein Maximum an Opalescenz ohne Ausflockung verursacht. Erhöhung des Reagenszusatzes ist wirkungslos. Hierdurch zeigt sich die Existenz eines isoelekt. Punktes, des Opalescenz- und maximalen Instabilitätspunktes. Die überschüssig gel. Nitrocellulose verhindert die

Ausflockung. Bei Überschreitung dieses Punktes wird durch weiteren Elektrolytzusatz das Vorzeichen der Ladung umgedreht und die Stabilität erhöht. Die Konz. der zur Erreichung des isoelekt. Punktes notwendigen Mengen an AlCl_3 ist 10×10^{-6} g Al-Ionen auf 100 cem Kolloid. Die Gesetze der wss. gelten also auch für die nichtwss. Lsgg. Die Ergebnisse, bei denen der Durchlässigkeitsindex als Maß der Stabilität angenommen wurde, sind:

Zugefügte Reagenzien	CHCl_3	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	C_6H_6	NH_4Br	CdBr_2	AlCl_3
Durchlässigkeitsindex	0,86	0,83	0,81	0,75	0,66	0,58
Wirkung	Peptisation Dispersion			Peptisation Koagulierung		

Zusätze von Verbb., die weder Peptisation noch Koagulation hervorrufen, beeinflussen nur die BROWNSche Bewegung. — Die Peptisation und Schutzwirkg. des Nitrocellulosesols in Ä. geht parallel mit der lösenden Wrkg. der organ. Fl. auf das System Ä.—Nitrocellulose. Die Wrkg. der gel. auf die disperse Nitrocellulose ist: Sie setzt die Oberflächenspannung der Nitrocellulose selbst herab und wird daher von den Nitrocelluloseteilchen stark absorbiert; hierdurch wird die Oberflächenspannung weiter herabgesetzt und dem Vereinigungsbestreben entgegengewirkt. Sie macht die Nitrocellulosemizellen gegen Elektrolyte unempfindlicher; eine größere Elektrolytkonz. wird zur Ausflockung benötigt. Eine sehr schwache Konz. gel. Nitrocellulose genügt zur Schutzwirkg. Die Stabilität des dispersen Systems ist eine Funktion der gel. Nitrocellulose. — Die krit. Koagulationstemp. als Kriterium der Stabilität. Erhöhung der Temp. bedingt nicht, wie bei den metall. Solen eine Ausflockung. Gegen -100° hergestellte Sole sind bis zur Siedetemp. des Ä. stabil. Oberhalb -60° hergestellte sind weniger stabil; die Viscositätskurve zeigt, daß diese Eigenschaft parallel der Konz. der gel. Nitrocellulose geht. Für bei -20 , -30 , -40 , -50° hergestellte Sole lagen die krit. Koagulationstemp. entsprechend bei 11, 20, 26, 30° . Durch in Ä. l. Ionogene wird das Sol maximal durch eine Ionenkonz. zwischen 1×10^{-5} u. 1×10^{-3} stabilisiert. Zu bei -20° hergestellten Solen wurden Ionogenlsgg. von 0,5 Milliäquivalenten im Liter zugegeben: die krit. Koagulationstemp. lag für W. bei 16° , für $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$ bei 18° , für KBr bei 20° , für PBr_3 bei 25° und für AgNO_3 bei 26° . — Auch die Verunreinigungen in den Bestandteilen des Soles spielen eine Rolle. Ein bei -20° hergestelltes Sol aus Ä. und Nitrocellulose, die beide sorgfältigst gereinigt wurden, ergab bereits bei -5° Ausflockung. — Die krit. Koagulationstemp. des bei -20° hergestellten Äthersols war abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens (vgl. SVENDBERG und INOUE, Kolloid-Ztschr. 9. 153; C. 1911. II. 1763); sie lag bei 6, 11,5 und 16 Min. entsprechend bei 19, 15 und 12° . Das Gesetz von NEWTON ist auf diese Erscheinung anwendbar. — Weiterhin werden bekannte kolloidchem. Vorstellungen für das System Ä.—Nitrocellulose im einzelnen durchgesprochen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 755–63. 15/12. [9/9.] 1922. Brüssel, Univ.)

SIELISCH.

Christopher Kelk Ingold, Die Bedingungen, unter denen ungesättigte und cyclische Verbindungen aus Halogenderivaten offener Ketten entstehen. Teil V. Produkte aus α -halogenierten β -Methylglutarsäuren. (IV. vgl. CHANDRASENA und INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 121. 1306; C. 1923. I. 192.) Vf. gibt einen experimentellen Vergleich zwischen Glutarsäure (I.) und deren β -Methyl- (II.) und β,β -Dimethylderiv. (III.) in bezug auf die Art und Weise, in der ihr durch Substituenten an den beiden Essigsäureresten bewirkter Übergang zu cycl. Strukturen durch die in folgenden Formeln gegebenen Winkel bedingt ist. (Der Winkel $112,5^\circ$ wird nach einer in der Arbeit gegebenen Gleichung errechnet)

Monobromierung von β -Methylglutarsäure (II.) in Form ihres Chlorids führt nach Gießen in A. nur zum neutralen Ester (IV.), während Dibromierung eine Mischung zweier stereoisomerer α,α' -Dibromester liefert. Der Monobromester IV.

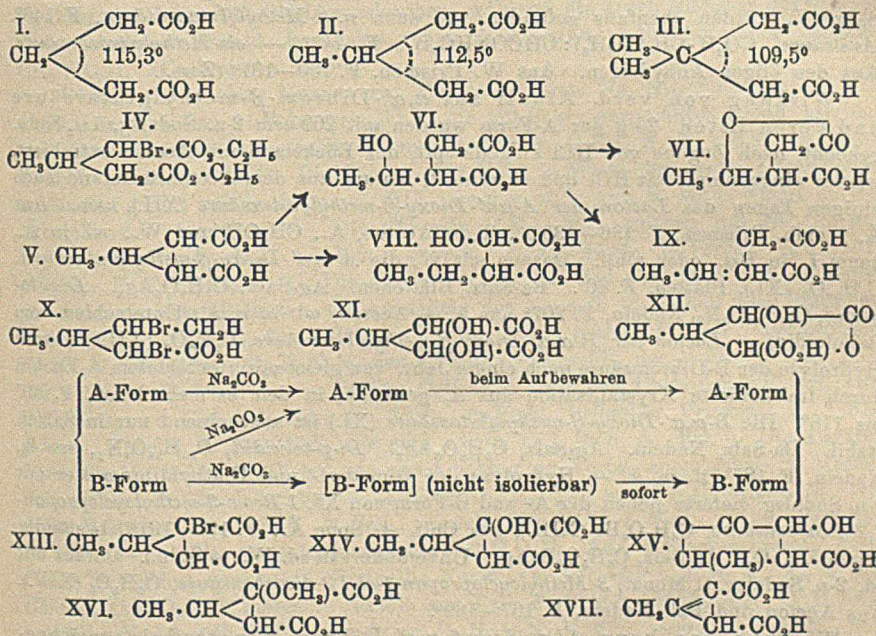
gibt mit verd. Alkali 90% an α -Oxy- β -methylglutarsäure, die als Lacton isoliert wurde neben wenig 3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure (V.). Mit konz. Alkali entsteht neben 10% der Oxyssäure als Hauptprod. die Ringsäure (V.), ferner die *n.* Form der β -Methylglutaconsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, u. in weiterer Rk. Methylparaconsäure (VII.) wohl über das Zwischenprod. VI., durch dessen Dehydratation auch Methylitaconsäure (IX.) gebildet wird, und außerdem Athyläpfelsäure (VIII.). Das beste quantitativ durchgeführte Experiment ergab folgende Prozentzahlen bei einem Defizit von 19% (infolge sorgfältiger Reinigung usw.): Lacton der α -Oxy- β -methylglutarsäure 8%, *n.* β -Methylglutaconsäure 9%, cis- und trans-Ringsäure 53%, Säure VII. 5%, Säure IX. 3%, Säure VIII. 3%. Eine zum Vergleich besonders sorgfältig ausgeführte Spaltung von α -Brom- β , β -dimethylglutarsäurediäthylester mit konz. Alkali lieferte bei 12% Defizit: an Lacton der α -Oxy- β , β -dimethylglutarsäure 4%, an trans-Caronsäure (analog V.) 58%, an cis-Caronsäure 22% u. an Terebinsäure (analog VII.) 4%. Diese Resultate werden in Prozentzahlen mit den bei der Glutarsäure in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 119. 305; C. 1921. III. 302) erhaltenen zum Vergleich der relativen Neigung zum Ringschluß in den 3 Reihen in einer Tabelle zusammengefaßt, wobei für jedes Spaltungsprod. der Cyclopropanensäure ein entsprechender Betrag an Ringsäure eingesetzt ist. Eine anschließende Tabelle gibt das Verhältnis zwischen Hydroxylierung und Ringbildung, wobei die B. von Glutaconsäuren als nicht zu berücksichtigende Seitenrk. angesehen ist, u. die Verhältniszahlen von Hydroxylierungsprodd. zu Ringsäuren als Prozentzahlen des Materials gerechnet sind, das als in eine oder die andere der beiden Formen übergegangen identifiziert wurde:

	Derivv. aus Säure I.	Säure II.	Säure III.
α -Oxyglutarsäuren	16	8	4
Glutaconsäuren	3	9	0
Cyclopropanensäuren	47	64	84
	66	81	88
Hydroxylierung	25	11	5
Ringbildung	75	89	95

Wie in diesen Tabellen in klarer Weise die Wrkg. der Einführung erst einer, dann einer zweiten β -Methylgruppe in Derivv. der Glutarsäure auf deren Überführbarkeit in Säuren der Cyclopropanreihe hervortritt, so ist diese Wrkg. auch bei der Bromierung gut erkennbar. Die Ergebnisse der Glutarsäure und deren β , β -Dimethylderiv. sind früher gegeben, die β -Methylglutarsäure liefert 2 stereoisomere Dibromsäuren (X.), F. 154°, bezw. 118°; A-Form und B-Form. Mit Na_2CO_3 gehen diese über in 2 stereoisomere α , α' -Dioxy- β -methylglutarsäuren, mit sehr starker Tendenz zur Lactonbildung in der unterhalb der Formeln X.—XII. gegebenen Weise. — Die Ester der α , α' -Dibrom- β -methylglutarsäure geben mit verd. Sodalsg. unter anderem zunächst ca. 12% an Säure XIII., die weiterhin mit Soda in XIV. übergeht. Mit konz. Alkali entstehen als Hauptprodd. das Oxy lacton XV. (durch Spaltung von XIV.) und die Methoxyringsäure XVI., daneben eine ungesätt. Ringsäure XVII., deren vom Vt. gegebene Konst. von der von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 747) abweicht.

Versuche. Halogenierung von β -Methylglutarsäure. Die Säure (400 g) wurde mit SOCl_2 (800 g) erwärmt, bis die SO_2 -Entw. aufhörte, dann bei 50—55° langsam 460 g trockenes Br zugefügt. Durch Eingießen in CH_3OH entsteht der α -Brom- β -methylglutarsäuredimethylester, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, Kp.₁₂ 143—145°. Diäthylester (IV.), Kp.₁₁ 160°. — α -Jod- β -methylglutarsäuredimethylester, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{J}$. Aus der Bromverb. mit NaJ in A., Kp.₁₂₋₁₃ 180°. Ebenso der Diäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{J}$, Kp.₁₆ 199—200°. — Dibromierung von II. erfolgt mit der doppelten Menge Br bei

100°, worauf in HCOOH gegossen wurde. Nach Sieden bis Aufhören der Gasentw. wurde abgekühlt, worauf Krystallisation (der A-Form) erfolgt, u. die HCOOH verjagt. Darauf wurde mit wenig sd. Bzl. extrahiert, und aus dem Ungelösten und dem ersten Krystallinat die *A-Form der α, α' -Dibrom- β -methylglutarsäure*, $C_6H_8O_4Br_2$ (X.), erhalten. Erst aus Essigester u. Chlf., dann aus Essigester u. Bzl. Prismen, F. 153—154°, l. in k. Essigester, k. HCOOH oder h. Chlf., wl. in k. Chlf. oder h. Bzl., fast unl. in k. Bzl., ll. in A., CH_2OH , Aceton und h. Essigester. Aus den Benzolmutterlaugen krystallisiert nach 24 Stdn. die *B-Form*, $C_6H_8O_4Br_2$ (X.). Aus Bzl. mkr. Nadeln, F. 116—118°, unl. in Lg., wl. in k. Bzl., ll. in organ. Lösungsmm. — *α, α' -Dibrom- β -glutarsäuredimethylester*, $C_8H_{12}O_4Br_2$. Aus dem rohen Dibromierungsprod. mit CH_2OH . Kp.₂₀ 179—180°. *Diäthylester*, $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, Kp._{28—29} 189 bis 190°.



Wirkung von verd. Alkali auf α -Brom- β -methylglutarsäurediäthylester. 25 g Ester wurde mit 4,5 Äquivalenten 2-n. Sodalg. 24 Stdn. gekocht, mit konz. HCl angesäuert, 3 mal mit demselben Vol. Ä. extrahiert, die wss. Schicht zur Trockne gedampft und mit Aceton extrahiert. Aus dem Acetonextrakt kam fast reines Lacton der α -Oxy- β -methylglutarsäure, $C_8H_8O_4$, Kp.₄₅ 189—190°. NH_4 -Salz, Nadeln aus CH_2OH . Ag-Salz, $C_6H_7O_4Ag$, Nadeln. Die freie α -Oxy- β -methylglutarsäure scheint nicht existenzfähig zu sein; Verss., sie aus ihren Salzen zu isolieren, führen zum Lacton. Ba-Salz, $C_8H_8O_4Ba$, Blättchen. Ag-Salz, $C_6H_8O_4Ag_2$. — *trans-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure* (V.), aus dem Rückstand des obigen Ä.-Extrakts mit $CaCO_3$ über das Ca-Salz, $C_6H_8O_4Ca$ (Blättchen). Ag-Salz, $C_6H_8O_4Ag_2$. — *Anhydrid der cis-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure*, $C_6H_8O_3$. Aus der trans-Säure mit Essigsäureanhydrid (180°, 6 Stdn.), Kp. 270°. Daraus mit sd. W. *cis-3-Methylcyclopropan-1,2-dicarbonssäure* (V.), F. 108°. Ca-Salz, $C_6H_8O_4Ca$, Blättchen. Ag-Salz, $C_6H_8O_4Ag_2$.

Wirkung von konz. Alkali auf α -Brom- β -methylglutarsäurediäthylester. 211 g auf 100° erhitzter Ester wurden in 1 l sd. 6-n. methylalkoh. KOH ge-

gossen. Das Prod. wurde mehrmals mit W., dann mit HCl eingedampft, und die organ. Säuren mit Aceton ausgezogen. Der Rückstand wurde 24 Stdn. mit wss. CaCO_3 -Suspension geschüttelt. Nach Eindampfen und Sättigen mit CaCl_2 kamen Ca-Salze, die in die NH_4 -, dann in die Ag-Salze übergeführt wurden. Letztere wurden 16 Stdn. in A. mit Überschuß an Benzyljodid digeriert, in W. gegossen, mit Ä. extrahiert. — Aus dem Ä.-Rückstand kam nach Behandeln mit KOH und Kochen mit p-Toluidin das α -Oxy- β -methylglutarsäuredi-p-toluidid, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, Blättchen aus A., F. 235—236°. Aus den mehr l. Di-p-toluidinen wurde mit 50%ig. H_2SO_4 Methylparaconsäure (VII), F. 78—79°, isoliert, die mit Alkali Salze der Säure VI (vgl. FITTIG, LIEBIGS Ann. 255. 18 [1889]) gab. — Methylitaconsäure (IX.). Aus den weniger flüchtigen Benzylestern mit KOH und Kochen mit Chlf., F. 166°; Äthyläpfelsäure (VIII), F. 108—109°, war im sd. Chlf. geblieben. — cis- und trans-Säure V. wurden ebenfalls gefunden wie auch n. β -Methylglutarsäure, F. 149°. Anilsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHCONHC}_6\text{H}_5$, F. 143°. — cis-Methylcitraconsäure. Aus den öligen Anhydriden. Aus W. Prismen, F. 100—101° (Zers.).

Wirkung von verd. Alkali auf α, α' -Dibrom- β -methylglutarsäure und deren Ester. 20 g der A-Form wurden mit 200 ccm 2-n. Sodalsg. $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, nach Zugabe von HCl eingedampft, der Rückstand mit Aceton extrahiert, wieder eingedampft mit HCl und extrahiert, worauf aus dem Acetonrückstand nach einigen Tagen das Lacton der A- α, α' -Dioxy- β -methylglutarsäure (XII.) kam. Aus Ä. rhomb. Prismen, F. 136—136,5°, ll. in Aceton, A., CH_3OH und W., wl. in Ä., kaum l. in Bzl. oder Chlf. Daraus mit W. die A- α, α' -Dioxy- β -methylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ (XI.), Platten, F. 80°. Ba-Salz, Blättchen. Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$. Di-p-toluidid, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, Nadeln, F. 207° aus A. + Aceton, wl. in h. A. (Unterschied vom B-Toluidid). — Lacton der B- α, α' -Dioxy- β -methylglutarsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (XII.). Durch Hydrolyse der B-Dibromsäure nach einem Jahr, von gleichzeitig gebildetem A-Lacton durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt, in dem es mehr l. ist, F. 117 bis 118°. Die B- α, α' -Dioxy- β -methylglutarsäure (XI.) ist anscheinend nur in Salzen stabil. Ba-Salz, Nadeln. Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2$. Di-p-toluidid, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$, aus A. Nadeln, F. 187°, ll. in A. — Hydrolyse der Dimethyl- und Diäthylidibromester mit 2-n. Sodalsg. lieferte neben der A- und B-Form von XI. 1-Brom-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ (XIII.), aus Chlf. + Spur Ä., F. 190—191°, beständig gegen KMnO_4 . Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{BrAg}_2$. Unverändert in sd. W. (4 Stdn.). Daraus mit sd. 2-n. Sodalsg. (1 Monat) 3-Methylcyclopropan-1-ol-1,2-dicarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ (XIV.). Aus Aceton und Bzl. Nadeln, F. 167—169°.

Wirkung von konz. Alkali auf α, α' -Dibrom- β -methylglutarsäurediäthylester. Rk. erfolgt mit sd. 6-n. methylalkoh. KOH. Neben der A- und B-Form von XI. wurden erhalten die Methylcyclopropendicarbonsäure (XVII), F. 200°, die 1-Methoxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ (XVI.), aus Chlf. und Bzl. Nadeln, F. 102—104°, ll. in Chlf., A., CH_3OH , Essigester und Aceton, wl. in Ä. oder Bzl., entfärbt nicht KMnO_4 ; und die Butan- α, γ -diol- α, β -dicarbonsäure, die im freien Zustande anscheinend nicht existenzfähig ist und deren Lacton (XV.) nicht zum Erstarren zu bringen war. Ca-Salz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Ca}$. Ba-Salz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{Ba}$, Nadeln. Diäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, Kp.₂₅ 168—171°. Die Lactonsäure XV., deren Acetyl- und Benzoylderivv. ebenfalls gummiartig waren und deren Ag-Salz, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Ag}$, isoliert wurde, lieferte bei Red. mit sd. HJ Äthylbernsteinsäure, F. 98°, und Äthyläpfelsäure (VIII), wodurch ihre Konst. bewiesen ist. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2676—95. Dez. [5/10.] 1922. Imperial Coll. of Science and Techn., South Kensington.)

BEHRLE.

Karl W. Rosenmund, Über den Gallusaldehyd des Herrn. M. Nierenstein. Vf. hält sich gegenüber der Notiz von NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3581; C. 1923. I. 243) seine Zweifel an dem bei der Hydrolyse des Gallotannins ent-

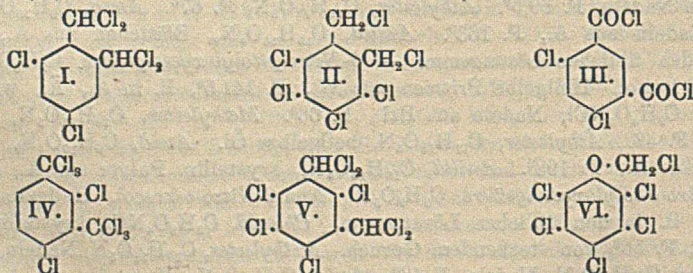
stehenden *Gallusaldehyd* aufrecht, da dessen Acidität immerhin so groß ist, daß er sich in k. Sodaslg. löst, was gegen NIEBERNSTEINS Isolierung des Gallusaldehyds aus einer sodaalkal. Lsg. spricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 136. 10/1. 1923. [21/11. 1922.] Berlin, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) BEHRLE.

Thomas Hosker Minton und Henry Stephen, *Darstellung von o-, m- und p-Nitrophenoxyessigsäure, einiger Nitrotolylxyessigsäuren und ihrer Derivate*. Weder bei den drei Nitrophenoxyessigsäuren noch bei den verschiedenen Nitrotolylxyessigsäuren ließ sich mit wasserentziehenden Mitteln Ringschluß erzielen, ebenso wenig bei ihren Chloriden mit $AlCl_3$. Wahrscheinlich hängt dies zusammen mit der Leichtigkeit, mit der die Säuren in alkal. Lsg. wieder in die Komponenten gespalten werden. Sie erinnern darin an die Methyläther der Nitrophenole, denen HEWITT, JOHNSON und POPE (Journ. Chem. Soc. London 103. 1626; C. 1913. II. 1744) die Struktur $O : C_6H_4 : NO \cdot OCH_3$ zuschreiben, während die durch Nitrieren der Phenoläther erhaltenen Prodd. beständig gegen Alkali sind und daher die n. Struktur $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ besitzen sollen.

Verss. Molekulare Mengen von chloressigsaurem Na, Nitrophenol und NaOH wurden in wss. Lsg. 11 Stdn. gekocht u. die mit Säure ausgefallten Prodd. zweimal aus W. umkrystallisiert. *o-Nitrophenoxyessigsäure*, $C_8H_7O_5N$, F. 156,5°. *m-Säure*, F. 151°. *p-Säure*, F. 184°. Die Säuren sind ll. in h. W. u. den organ. Lösungsmm., beständig gegen mäßig konz. sd. HCl, werden aber von h. verd. NaOH zu den Nitrophenolen gespalten. — Die Chloride, $C_8H_6O_4NCl$, wurden mit SO_2Cl_2 und Krystallisieren aus Bzl. erhalten. *o-Verb.*, F. 43—44,5°. *m-Verb.*, F. 49—51°. *p-Verb.*, F. 83,5—84,4°. — Die Ester wurden aus den Chloriden und Alkoholen gewonnen u. krystallisierten mit Ausnahme des einen fl. in Nadeln oder Blättchen. *Methylester*, $C_9H_9O_5N$, der *o-Säure*: F. 58°, der *m-Säure*: F. 66,5°, der *p-Säure*: F. 99°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, der *o-Säure*: F. 46—47°, der *m-Säure*: Kp.₁₄ 187°, der *p-Säure*: F. 74—75°. — *Amide*, $C_8H_8O_4N_2$, aus den Chloriden mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. *o-Verb.*, Nadeln, F. 188°. *m-Verb.*, hellgelbe Prismen, F. 178,5°. *p-Verb.*, Nadeln, F. 154—155°. Sie sind wl. in k., l. in h. A., Bzl. — Die Angaben über die bis dahin beschriebenen meist bekanntesten Verb. entsprechen im wesentlichen denen in der Literatur. — *Anilide*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus den Chloriden. *o-Verb.*, gelbe Blättchen, F. 118,5°. *m-Verb.*, Nadeln, F. 125°. *p-Verb.*, gelbe Blättchen, F. 170°. — *4-Nitro-m-tolylxyessigsäure*, $C_9H_9O_5N$. Aus 4-Nitro-m-kresol. Prod. durch Dampfdest. gereinigt. Hellgelbe Nadeln, F. 157—158°, ll. in A., Ä., w. Bzl. *Chlorid*, $C_9H_8O_4NCl$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 103,5°. *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, hellgelbe Nadeln, F. 69,5°. *Äthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N$, F. 67°. *Amid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 163°. *Anilid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, Blättchen aus A., F. 202°, wl. in den üblichen Lösungsmm. — *3-Nitro-p-tolylxyessigsäure*, $C_9H_9O_5N$. Aus 3-Nitro-p-kresol. Hellgelbe Prismen aus W., F. 141,5°, ll. in A., Ä., wl. in Bzl. *Chlorid*, $C_9H_8O_4NCl$, Nadeln aus Bzl., F. 66°. *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, hellgelbe Nadeln, F. 43. *Äthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N$, hellgelbes Öl. *Amid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 198°. *Anilid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, krystallin. Pulver aus A., F. 116,5°. — *3-Nitro-o-tolylxyessigsäure*, $C_9H_9O_5N$. Aus 3-Nitro-o-kresol. Hellgelbe Nadeln, F. 129°, ll. in den üblichen Lösungsmm. *Chlorid*, $C_9H_8O_4NCl$, krystallin. Pulver aus Bzl., F. 55°, von stechendem Geruch. *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_5N$, Nadeln, F. 46,5°. *Äthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N$, Nadeln, F. 46°. *Amid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, Krystalle aus A., F. 149°. *Anilid*, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, Nadeln aus A., F. 101°. — *2-Nitro-p-tolylxyessigsäure*, $C_9H_9O_5N$. Aus 2-Nitro-p-kresol (Darst. vgl. HOLLEMAN und HOFFLAKE, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 36. 272; C. 1917. I. 570). Hellgelbe Nadeln aus W. u. A., F. 151° (vgl. JACOBS und HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2421; C. 1918. I. 433), ll. in den üblichen Lösungsmm., fast unl. in k. W., beständiger gegen verd. NaOH als die vorigen Säuren. *Chlorid*, $C_9H_8O_4NCl$, krystallin. M., F. 18°. *Methyl-*

ester, $C_{10}H_{11}O_5N$, hellgelbe Nadeln, F. 52°. *Äthylester*, $C_{11}H_{13}O_5N$, F. 30°. *Amid*, $C_9H_{10}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 130°. *Anilid*, $C_{12}H_{14}O_4N_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 124,5°. — *m-Aminophenoxyessigsäure*, $C_8H_9O_3N$, aus der Nitroverb. mit Sn u. Eg. nach HOWARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 546; C. 97. I. 757). Hellgelbe Nadeln, F. 204° (Zers.), l. in h. W. oder A., wl. in Ä., Bzl. *Acetylverb.*, $C_{10}H_{11}O_5N$, gelbes Pulver aus A., F. 167—168°. — *Inneres Anhydrid der 3-Amino-p-tolyloxyessigsäure*, $C_9H_9O_3N$. Durch Red. der Nitroverb. mit Fe und Essigsäure nach THATE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 29. 148). Nadeln aus verd. A., F. 209°. — *Inneres Anhydrid der 4-Amino-m-tolyloxyessigsäure*, $C_9H_9O_3N$, F. 193°. — *Inneres Anhydrid der 3-Amino-o-tolyloxyessigsäure*, $C_9H_9O_3N$, F. 195°. — *2-Amino-p-tolyloxyessigsäure*, $C_9H_{11}O_5N$. Aus der Nitroverb. durch Red. mit Sn und HCl. Hellgelbes krystallin. Pulver, F. 240° (Zers.), l. in h. W., A., HCl. *Acetylverb.*, $C_{11}H_{13}O_5N$, Nadeln aus W., F. 169°. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1591—98. Aug. [15/5.] 1922. Manchester, Chem. Lab. der Univ.) LINDENBAUM.

J. Pollak und Zosia Rudich, *Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride*. (Vgl. POLLAK u. SCHADLER, Monatshefte f. Chemie 39. 121; C. 1918. II. 617.) Einw. von $SOCl_2$ auf *p-Toluolsulfochlorid* im Rohr bei 140° ergab ein inkonstant sd. Öl, Kp.₂₇ 110—160° ohne stimmende Analysenwerte, dagegen bei 200° *p-Chlorbenzylchlorid*, Kp.₂₂ 127—132° u. bei 240° *p-Chlorbenzoylchlorid*. — Aus *o-Toluolsulfochlorid* entstand mit $SOCl_2$ bei ca. 200° ein etwas S-haltiges unreines rotes Öl, Kp.₂₂ 135—160°, jedoch bei 240—250° *o-Chlorbenzoylchlorid*. — Dagegen lieferte Toluol mit $SOCl_2$ bei 220° entsprechend H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 36. 729; C. 1916. I. 52) Benzotrichlorid, aber nie Benzoylchlorid. — Einw. von $SOCl_2$ auf *o-Xyloldisulfochlorid* gab bei 170° keine Rk., bei 200° ein nicht einheitliches rotes Öl, Kp. 215—230°, bei 250° ein sechsfach chloriertes Prod., vermutlich von der Konst. I., vielleicht auch II. *Verbindung* $C_8H_4Cl_6$, lange Nadeln von rotem S-haltigem Öl, Kp.₁₄ 206—220° abgesaugt, aus A. oder Eg. F. 78°, ll. in Ä., Bzl., Xylol. Das Öl ist offenbar ein Zwischenprod., da es bei weiterem Erhitzen mit $SOCl_2$ bei 250° die gleichen Krystalle lieferte. Ein vermutlich noch höher chlorierter KW-stoff entstand aus *o-Xyloldisulfochlorid* und $SOCl_2$ bei 320°. Aus Eg. lange weiße Nadeln, F. 193—196°. — Festes *m-Xyloldisulfochlorid* gab mit $SOCl_2$ bei 200° keine Rk., bei 230° hauptsächlich ein Öl, offenbar ein Zwischenprod., bei 240° ein rot gefärbtes Öl, Kp.₂₂ 205°, neben dem von POLLAK u. SCHADLER (l. c.) erhaltenen Dichlorisophthalsäurechlorid, F. 75,5—76,5°, dem die Konst. III. zukommen muß, da es beim Erhitzen mit W.



4,6-Dichlorisophthalsäure, identisch mit der von CLAUS und BURSTERT (Journ. f. prakt. Ch. 41. 558; C. 90. II. 52) gewonnenen Säure lieferte. *Dimethylester*, $C_{10}H_8O_4Cl_2$, aus CH_3OH , F. 97—98°. *Anilid* (?), beim Erhitzen mit Anilin, F. 205°. Dagegen führte die Einw. von $SOCl_2$ auf festes *m-Xyloldisulfochlorid* bei 260° zu einem *Chlorid*, $C_8H_2Cl_6$, von der Konst. IV. oder V. Nadeln, aus Eg., F. 113 bis 114°, ll. in Lg. u. Bzl., unl. in A. — Bei noch höherer Temp. (315—320°) entstand

unter S-Abscheidung ein krystallin. höher chloriertes Prod. — Einw. von $SOCl_2$ auf *p*-Anisolsulfochlorid bei 250° während 24 Stdn. lieferte ein als chloriertes Pentachloranisol (VI) angesprochenes Prod., $C_7H_5OCl_5$, Nadeln aus Bzl. oder Eg. F. $211-213^\circ$, bezw. 214° nach Sublimation, wl. in Ä., unl. in A. u. Lg., w. in Bzl., Chlf., Essigester, Aceton l., k. in Xylol u. CS_2 ; gab mit alkoh. KOH bei 200° im Rohr Pentachlorphenol. Bei kürzerer Einw. oder niedrigerer Temp. wurde als Zwischenprod. ein gelbes Öl von unkonstantem Kp. erhalten, das bei nochmaligem weiteren Erhitzen mit Thionylchlorid Verb. VI. lieferte. (Monatshefte f. Chemie 43. 209—24. 3/11. [23/3.] 1922. Wien, I: chem. Lab. d. Univ.) BENARY.

Karl Freudenberg, Fritz Brauns und Heinrich Siegel, Die Konfiguration der Mandelsäure und anderer α -Oxysäuren. (Vgl. FREUDENBERG und BRAUNS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1339; C. 1922. III. 245. WOHL und SCHELLENBERG Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1404; C. 1922. III. 343.) In Übereinstimmung mit CLOUGH (Journ. Chem. Soc. London 113. 526; C. 1919. I. 713) jedoch im Gegensatz zu HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 813; C. 1918. II. 528) u. HUDSON und KOMATSU (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1141; C. 1919. III. 778) haben Vf. bei Hydrierung der *l*-Mandelsäure starke Rechtsdrehung des Amids der hydrierten Säure festgestellt. Aufschluß über die wahre Konfiguration der Mandelsäure gibt die Betrachtung der *d*- α -Oxysäuren mit sichergestellter Konfiguration u. ihrer Amide nach der Regel 1., von CLOUGH, nach der analoge Verbb. gleicher Konfiguration bei Einführung gleicher Substituenten in die am α -C-Atom haftenden Gruppen ähnliche Veränderungen der Drehung erleiden (vgl. die Tabelle im Original). Umwandlung der Säuren in ihre Amide hat starke Verschiebung der Drehung nach rechts zur Folge. Sie ist so erheblich, daß bei schwacher Anfangsdrehung der Säure die des Amids positiv wird. Während die natürliche Mandelsäure unter der Wrkg. des Phenyls so stark nach links dreht, daß die Verschiebung bei der B. des Amids nicht auf die positive Seite hinüberreicht, ist dies bei der Hexahydromandelsäure der Fall. Auch ihr Phenylhydrazid dreht nach rechts. Daraus, auch aus dem Verh. der Methylester und Alkalisalze, ist zu entnehmen, daß die *l*-Mandelsäure der *d*-Reihe angehört und nebenstehende Konst. besitzt. Danach bleibt die Regel von HUDSON (l. c.) bei geringer Modifizierung bestehen und bildet einen Spezialfall der Regel 1. Wenn durch Amidbildung die Drehung einer α -Oxysäure nach rechts verschoben wird, so gehört diese der *d*-Reihe an. Das gleiche ist auch für die übrigen



auf absol. Drehungswerte gegründete Gesetzmäßigkeiten anzunehmen. Rechtsdrehende α, γ -Dioxybuttersäure ist der *d* Reihe zuzurechnen, da sie bei der Oxydation *d*-Äpfelsäure liefert (GLATTFELD und SANDER, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2675; C. 1922. III. 344). Als gesichert wird auch die Konfiguration der α -Oxybuttersäure (CLOUGH, l. c.) angesehen. Danach lautet die *d*-Reihe der α -Oxysäuren mit einem α -C-Atom (+ Rechts-, — Linksdrehung): *d*(—)Milchsäure, *d*(—) β -Brommilchsäure, *d*(—)Glycerinsäure, *d*(+)-Isoserin, *d*(+)- α -Oxybuttersäure, *d*(+)- α, γ -Dioxybuttersäure, *d*(+)-Äpfelsäure, *d*(+)-Weinsäure, *d*(—)Mandelsäure, *d*(—)Hexahydromandelsäure.

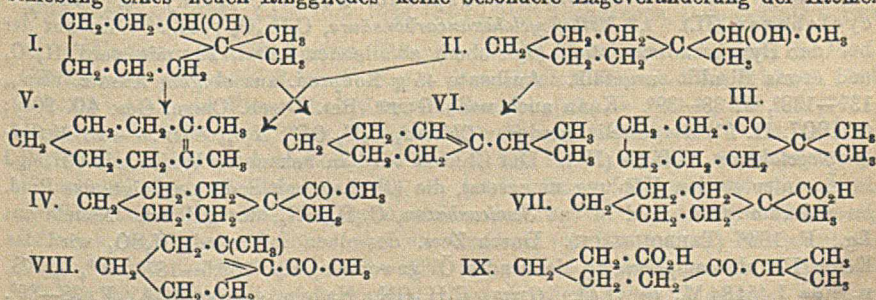
d, l-Hexahydromandelsäure, $C_8H_{14}O_8$, Hydrierung nach SKITA mit Pt und HCl mit Gummi arabicum oder Gelatine als Schutzkolloid. Aus W. mit Tierkohle, F. $134-135^\circ$ (vgl. GODCHOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1250; C. 1910. II. 217). Ll. in Eg. und A., wl. in k. W., CCl_4 , Chlf. Methylester, $C_9H_{16}O_8$, mit $CH_3OH + 1\%$ HCl. Kp.₁₅ $122-123^\circ$. — Phenylhydrazid, $C_{14}H_{20}O_2N_2$, aus CH_3OH F. 213° , meist swl. — Amid, $C_8H_{14}O_3N$, aus W. F. 156° (GODCHOT 155°). — *d*(—)Hexahydromandelsäure, $C_8H_{14}O_8$, aus *l*-Mandelsäure (LEWKOWITSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1565), F. 132° , $[\alpha]_{D}^{25}$ Hg gelb = -155° (in W.). Hydrierte Säure aus

$\text{CCl}_4 + \text{Tierkohle}$, F. 128—129°. $[\alpha]_{\text{Hg}}^{23}$ gelb = -26,6° (in Eg.); $[\alpha]_{\text{Hg}}^{27}$ gelb = -25,8° (in Eg.). — *Methylester*, Kp.₁₉ 123°, $[\alpha]_{\text{Hg}}^{25}$ gelb = -4,7°. *Phenylhydrazid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$, F. ca. 215° (Zers.). $[\alpha]_{\text{Hg}}^{30}$ gelb = +55,25° (in Eg.). — *Amid*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, F. 158°; $[\alpha]_{\text{Hg}}^{25}$ gelb = +47,4° (in A.); $[\alpha]_{\text{Hg}}^{25}$ gelb = +41,16° (in 20%ig. wss. A.). — *d-Lactamid* (Vers. mit F. Rhino), aus d(-)-Milchsäure, diese aus dem Morphinsalz (IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 89. 935; C. 1906. II. 499) wie für Brommilchsäure angegeben (FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2035; C. 1914. II. 563) über den Methylester, Kp.₂₅ 50—60°, $[\alpha]_{\text{Hg}}^{20}$ gelb = +7,3°, beim Sättigen mit NH_3 . Hyroskop., strahlige Krystalle, aus Ä., F. 49—51°, $[\alpha]_{\text{Hg}}^{18}$ gelb = +22,2°. Zerfließt sofort an der Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 193—200. 10/1. 1923. [10/11. 1922.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. techn. Hochschule. Freiburg, Chem. Inst. d. Univ.)
BENARY.

P. Lipp, *Notiz über die Bromierungsprodukte des asymm. Diphenyläthylens*. Verss. zum Teil gemeinsam mit W. Lüdicke.) Da bei der Bromierung des Camphens (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 50; C. 1923. I. 652) ein n. Dibromid nicht zu fassen ist, wurde als weiteres Beispiel eines a. substituierten Äthylens *Diphenyläthylen* untersucht. Unter starker Kühlung in CS_2 mit trockenem Br_2 behandelt, gibt es in 47%ig. Ausbeute *1,1-Diphenyl-1,2-dibromäthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Derbe Platten oder Prismen aus PAc., Zers. 63—64° (korr., langsam erhitzt), ll. in den meisten organ. Lösungsm. In reinem Zustand wochenlang haltbar. Oberhalb 63° entsteht unter HBr-Entw. *Diphenylvinylbromid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHBr}$, F. 41—42°. Konz. methylalkoh. KOH verwandelt das in CH_2OH gel. Dibromid in *1,1-Diphenyl-1-methoxy-2-bromäthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Prismen u. Platten aus verd. A., F. 73—74,5° (korr.). Bleibt bei längerem Kochen mit Dimethylanilin und mit konz. wss. KOH unverändert. Beim Schmelzen mit KOH entsteht *Tolan*. — *1,1-Diphenyl-1-äthoxy-2-bromäthan*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Aus dem Dibromid in A. mit methylalkoh. KOH. Prismen aus verd. A., F. 98—99° (korr.). — *Diphenylvinylbromid*. Durch Bromieren von Diphenyläthylen, Abtreiben des Lösungsm. in der Wärme und 2-std. Erhitzen im Vakuum auf 100°. Kp._{11,5} 175—176° (korr.). Liefert beim Verschmelzen mit KOH fast quantitativ *Tolan*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, F. 60° (korr.), Kp._{10,5} 158—160°, mit Br in Ä. in *Tolandibromid*, F. 211° (korr.) übergehend. Intermediär entsteht bei dieser Rk. wohl die Vinylidenverb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}<$, so daß man Divinyläther der aus Camphen erhaltenen Art wohl nur aus semicycl. Verb. wird erhalten können. — Wie ω -Bromcamphen läßt sich auch Diphenylvinylbromid mit Mg in Rk. bringen, wenn man etwas CH_3J zusetzt. Die Mg-Verb. liefert mit CO_2 als Hauptprod. β,β -*Diphenylacrylsäure*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 162°, Na-Salz wl. in k. W. Als Nebenprod. entsteht *1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-1,3*. Prismen und scheinend rhomboedrische Tafeln aus h. Bzl., dünne Prismen aus Essigester, grünblau fluoreszierend, F. 205—206° (korr.), zwl. in h. A., leichter in w. Aceton und besonders in Essigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 567—71. 7/2. [5/1.] Aachen, Techn. Hochsch.)
RICHTER.

Hans Meerwein und Joseph Schäfer, *Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring*. (5. Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.) (4. vgl. MEERWEIN, LIEBIGS Ann. 417. 255; C. 1919. I. 632.) Es war gezeigt worden, daß die Abspaltung von W. aus den beiden cycl. Pinakolinalkoholen 2,2-Dimethylcyclohexanol und 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan zum Teil mit einer Änderung des Ringsystems verbunden ist. Die gleiche Unters. haben Vff. jetzt mit den nächst höheren Ringhomologen, dem 2,2-Dimethylcycloheptanol (I.) und 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan (II.) vorgenommen, die durch Red. der entsprechenden Ketone III. und IV. dargestellt würden. Die Gemische der

aus I. und II. durch Wasserabspaltung erhaltenen KW-stoffe unterscheiden sich physikal. kaum voneinander, und außerdem decken sich ihre Eigenschaften fast völlig mit den von WALLACH (LIEBIGS Ann. 360. 68; C. 1908. I. 2158) für das Δ^1 -Isopropylcyclohexen (VI.) gefundenen Werten. Dieses konnte auch als Nitroschlorid isoliert und außerdem durch dessen Überführung in 2-Isopropyl- Δ^1 -cyclohexenon identifiziert werden. Außer dem erwähnten farblosen Nitroschlorid wurde noch ein zweites blaufärbtes festgestellt, das auf die Ggw. eines tetraalkylierten Äthylenkohlenwasserstoffs hindeutete. Die Anwesenheit des 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cycloheptens (V.) wurde in der Tat durch Abbau der KW-stoffe mittels Ozonoxydation bewiesen. Der neutrale Anteil der Oxydationsprodd. war ident. mit dem von BLAISE und KÖHLER (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 681. 7. 660; C. 1909. II. 267. 1910. II. 874) auf anderem Wege dargestellten 2,7-Diketononan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, das weiterhin durch Kondensation zu 1-Methyl-2-acetyl- Δ^1 -cyclohexen (VIII.) identifiziert wurde. Der saure Anteil der Oxydationsprodd. erwies sich als δ -Isobutyryl-n-valeriansäure (IX.) und verdankt seine Entstehung dem KW-stoff VI.; sie wurde auch aus nach WALLACH (l. c.) synthet. dargestelltem Δ^1 -Isopropylcyclohexen erhalten. Aus den Mengenverhältnissen dieser Oxydationsprodd. ließ sich schätzen, daß das aus I. erhaltene Gemisch von KW-stoffen aus ca. $\frac{2}{5}$ V. und $\frac{1}{5}$ VI., das aus II. erhaltene aus etwa gleichen Teilen V. und VI. bestand. I. und II. verhalten sich demnach qualitativ ihren niederen Ringhomologen analog. Quantitativ ist zwischen I. und dem 2,2-Dimethylcyclohexanol auch kaum ein Unterschied, das einmal vorliegende Ringsystem bleibt zum großen Teil erhalten, die Wasserabspaltung vollzieht sich zur Hauptsache unter Wanderung einer CH_3 -Gruppe, die Verbb. mit sechs- und siebengliedrigem Ring scheinen gleich beständig zu sein. Ein etwas anderes Bild liefert der Vergleich von II. mit dem 1,1-Methyl- α -oxäthylcyclopentan. Während letzteres ausschließlich unter Ringerweiterung 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cyclohexen liefert, findet diese Rk. bei II. unter B. von V. nur etwa zur Hälfte statt, zur anderen Hälfte bleibt der Sechsring unter B. von VI. erhalten, so daß ein gewisser Widerstand gegen die B. des Siebenringes zu bestehen scheint (vgl. dazu MEERWEIN und UNKEL, LIEBIGS Ann. 376. 152; C. 1910. II. 1600). Immerhin erfolgt der Übergang in den Siebenring leicht genug und zwingt zu der Annahme, daß auch im Cycloheptanring die C-Atome möglichst spannungslos gelagert sind. Da dies die BAEYERsche Spannungstheorie nicht erkennen läßt, sind Vff. mit MOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 316; C. 1922. III. 490) der Ansicht, daß vom Sechsring aufwärts die C-Atome nicht mehr in einer Ebene liegen; dann erfordert die Einschiebung eines neuen Ringgliedes keine besondere Lageveränderung der Atome.



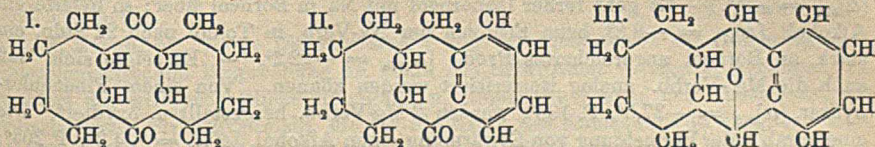
Verss. Über die Wasserabspaltungsprodd. aus 2,2-Dimethylcycloheptanol-1 (I.) 2,2-Dimethylcycloheptanon-1, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (III.). Das Gemisch von III. und IV. wird nach MEERWEIN und KREMERS (LIEBIGS Ann. 396. 233; C. 1913. I. 1864) bzw. TARBOURIECH (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 75; C. 1913. I. 699) dargestellt. K_{p-13} 71,8—72,2°, D_4^{20} 0,9189, $n_D^{20} = 1,45590$. Zur Trennung der

beiden Ketone wird mit NaOBr behandelt und IV. zur *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure* (VII.) oxydiert, während III. unverändert bleibt. 150 g Ketongemisch wird mit einer Lsg. von 675 g Br, 520 g NaOH, 10 l W. auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, wobei CHBr_3 abspaltet. Das Prod. wird ausgeäthert. Ausbeute 35 g. Reinigung über das *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$, Nadeln aus verd. A., F. 169—170°, wl. in k. A. (TARBOURIECH) Spaltung mit verd. H_2SO_4 . Das Keton III. ist eine campherartig riechende Fl., Kp. 190°, D_{20}^{20} 0,9205, $n_D^{20} = 1,45694$, $M_D = 41,46$. *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, Tafeln aus verd. A., F. 83—85° (TARBOURIECH). — *2,2-Dimethylcycloheptanol-1*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (I.), 20 g Keton III. werden in 200 ccm Ä. mit 20 g Na unter Zutropfen von W. reduziert. Öl von schimmelartigem Geruch, Kp.₁₃ 86,8—87,2°, D_{20}^{20} 0,9345, $n_D^{20} = 1,47478$, $M_D = 42,81$. *Phenylurethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, Nadeln aus verd. A., F. 100—101°. — Zur Wasserabspaltung werden 34 g der vorigen Verb. mit 70 g ZnCl_2 , 20 Minuten auf 180° erhitzt und nach Zusatz weiterer 20 g ZnCl_2 , dest. Terpenartig riechendes Öl, Kp. 155,1—156,3°, D_{20}^{20} 0,8274, $n_D^{20} = 1,46073$, $M_D = 41,15$. Zur Überführung in die Nitroschloride wird eine Mischung von 10 ccm Öl mit 25 ccm Eg. u. 10 ccm Äthylnitrit unter Kühlung langsam mit 21 ccm rauchender HCl und 21 ccm Eg. versetzt. Der blaue Nd. wird mit A. gewaschen und erst aus Chlf., dann Bzl. umkrystallisiert. Farblose Nadeln, F. 128,5°. Ident. mit dem *Nitroschlorid des Δ^1 -Isopropylcyclohexens* (VI.) von WALLACH (l. c.), geht nach dessen Angaben in *2-Isopropyl- Δ^2 -cyclohexanon-1* über, charakterisiert als *Semicarbazon*, F. 165°. — Aus der Mutterlauge dieses Nitroschlorids ließ sich ein zweites isolieren, F. ca. 118°, wahrscheinlich das *Nitroschlorid des 1,2-Dimethyl- Δ^1 -cycloheptens* (V.). — Das durch Wasserabspaltung erhaltene Gemisch der beiden KW-stoffe wird in der doppelten Menge Eg. unter Kühlung ozonisiert, das Ozonid durch Erhitzen zerlegt und nach Zugabe von Soda der neutrale Anteil ausgeäthert, schließlich im Vakuum dest. und aus PAe. krystallisiert. Blättchen, F. 48°. Ist *2,7-Diketononan*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. *Disemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2$, Krystalle aus verd. A., F. 197—198°. Das Diketonanon wurde weiterhin mit konz. H_2SO_4 in *1-Methyl-2-acetyl- Δ^1 -cyclohexen*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (VIII.), und dessen *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 207 bis 209° (Zers.) aus A., übergeführt. — δ -*Isobutyryl-n-valeriansäure*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (IX.). Wird aus der oben erhaltenen Sodalsg. durch Ansäuern gewonnen und durch Vakuumdest. gereinigt. Kp.₁₈ 185—190°. *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, Blättchen aus verd. A., F. 150—151°. Dieselbe Säure und ihr Semicarbazon wurden zum Vergleich durch Ozonisieren des nach WALLACH (l. c.) bereiteten *Δ^1 -Isopropylcyclohexens* (VI.) dargestellt.

Über die Wasserabspaltungsprodd. aus *1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan* (II.). *1,1-Methylcyclohexancarbonsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (VII.). Wird aus der bei der Hypobromitoxydation (vgl. oben) abfallenden alkal. Fl. mit verd. H_2SO_4 und etwas Bisulfit ausgefällt. Ausbeute 45 g Rohprod. aus obigem Ansatz. Kp.₂₄ 137—138°, F. 38—39°. Kann auch nach GUTT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2069; C. 1907. II. 51) dargestellt werden. *Chlorid*, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$, Kp.₂₃ 86,5°. — *1,1-Methylacetyl-cyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (IV.). Das Chlorid wird in bekannter Weise mit CH_3MgI in Ä. unter starker Kühlung umgesetzt, die äth. Lsg. mit Soda gereinigt, das Prod. im Vakuum dest. und in das *Semicarbazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, übergeführt. Nadeln aus Lg., F. 186° (TARBOURIECH). Durch Zers. desselben mit verd. H_2SO_4 wird das Keton IV. als campherartig riechendes Öl gewonnen, Kp. 186,5—187°, D_{20}^{20} 0,9178, $n_D^{20} = 1,45484$, $M_D = 41,41$. *Oxim*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, Nadeln aus verd. A., F. 38—39°, sll. in den organ. Lösungsm. — *1,1-Methyl- α -oxäthylcyclohexan*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (II.). Durch Red. von IV. mit feuchtem Ä. wie oben. Öl von schimmelartigem Geruch, Kp.₁₈ 87,5°, D_{20}^{20} 0,9312, $n_D^{20} = 1,47203$, $M_D = 42,74$ (berechnet 43,08). Die Exaltation der Mol.-Refr. (—0,34) ist wie bei den meisten bisher untersuchten extracycl. Pinakolinen und Pinakolinalkoholen recht erheblich. — Die Wasserabspaltung wird wie

oben vorgenommen. Das Reaktionsprod. ist eine leicht bewegliche Fl., Kp. 154 bis 156,5°, D_{20}^{20} 0,8270, $n_D^{20} = 1,46083$, $M_D = 41,17$. Mit NOCl wurde daraus in reichlicher Menge wieder das Nitroschlorid des Δ^1 -Isopropylcyclohexens (VI), F. 129 bis 130°, erhalten. Auch die Ozonisierung lieferte die gleichen Prodd.: 2,7-Diketononan, und δ -Isobutyryl-n-valeriansäure (IX). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 289—310. Dez. [2/7.] 1922. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) LINDENBAUM.

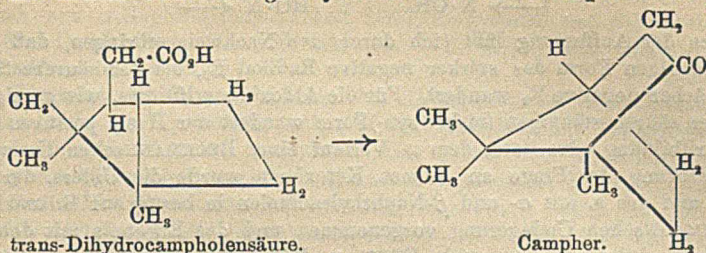
A. Windaus und M. Ehrenstein, *Über die thermische Zersetzung einiger Dicarbonsäuren.* (Vgl. WINDAUS u. HÜCKEL, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1920. 181; C. 1921. III. 163. KON, Journ. Chem. Soc. London 119. 810; C. 1921. III. 1080.) Ob die inneren Anhydride der Bernsteinsäure und Glutarsäure oder auch ihre Ba-Salze beim Erhitzen cycl. Ketone liefern, wurde an β, β -Dimethylglutarsäure und cis-Hexahydro-o-phthalsäure geprüft. — β, β -Dimethylglutarsäures Ba gibt bei der trocknen Dest. neben nicht charakterisierten Verb. hauptsächlich Aceton, Mesityloxyd und Isophoron. Dimethylcyclobutanon war nicht nachweisbar, doch wird primäre B. und Umlagerung zu Mesityloxyd vermutet. B. von Aceton wird durch hydrolyt. Spaltung von Mesityloxyd erklärt, die von Isophoron durch Selbstkondensation von Aceton oder Kondensation mit Mesityloxyd. — cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid spaltet im Rohr bei ca. 380° CO₂ ab, vermutlich entsteht primär ein Dodekahydroanthrachinon (I.), das H verliert, der zum Teil zur Red. der Ketogruppen dient. Nachgewiesen wurden beträchtliche Mengen Anthrachinon, ferner eine Verb. C₁₄H₁₆O, vermutlich ein hydriertes Anthracenderiv. (II.) oder (III.),



endlich hauptsächlich ein Gemisch hydrierter Anthracene, das nicht völlig in seine Bestandteile zerlegt wurde und in dem die KW-stoffe C₁₄H₃₀ und C₁₄H₃₂ vorzuherrschen scheinen. — Hexahydro-o-phthalsäure, aus Tetrahydro-o-phthalsäure mit Platinschwarz u. H₂. — Verb. C₁₄H₁₆O, aus dem nach Erhitzen des Anhydrids erhaltenen gelbbraunen schwach fluoescierendem Öl, nach Waschen mit NaOH und verd. HCl in Ä. bei Dest. in der Fraktion 175—200°. In PAe. zll., aus CH₃OH weiße Blättchen, F. 97—98°. — Fl. Fraktion, Kp. bis 245° enthält KW-stoff C₁₄H₃₀(?), Fraktion, Kp. 245—270°, C₁₄H₃₂(?) durch C₁₄H₁₆O verunreinigt. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1922. 1—7. 15/9. 1922. [28/10. 1921.] Göttingen, Lab. d. Univ.) BEN.

G. Vavon und A.-L. Berton, *Über das aus der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrates gewonnene Borneol.* HESSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1127; C. 1906. I. 1423) erhielt aus Pinenchlorhydrat ein Borneol, $[\alpha]_D = -11,1^\circ$, das mit Hydrodicamphen u. Isoborneol verunreinigt u. teilweise racemisiert war. DARMOIS (Diss. Paris 1911; vgl. auch Ann. Chim. et Phys. [8] 22. 247; C. 1911. I. 1538) erhielt aus Pinenbromhydrat ein Borneol, $[\alpha]_{578} = +9,5^\circ$, das er als ein Gemenge aus fast gleichen Teilen d-Borneol u. l-Isoborneol anspricht. Vf. suchen diese Unstimmigkeiten aufzuklären und finden, daß ein Gemisch von Borneol und Isoborneol vorliegt. — Pinenchlorhydrat, F. 126—128°, $[\alpha]_{578} = -32^\circ$, aus französ. Terpentinöl, wird in die Magnesiumverb. verwandelt, diese oxydiert u. mit W. zersetzt. Der gewonnene Alkohol, F. 203—204°; $[\alpha]_{578} = 11,2^\circ$ in Ä., $[\alpha]_{438} = 23,2$; Dispersion 2,07, besteht aus einem Gemenge von Borneol und Isoborneol, das nach der Methode von MONGOLFIER (Ann. Chim. et Phys. 1878) (Na-Verb., Behandlung mit CO₂, fraktionierte Hydrolyse) in folgende 5 Fraktionen zerlegt wurde:

I. zu II. ein neues α -C-Atom entsteht; auch dies lassen die Verhältnisse im Raum verstehen, der Ringschluß ist schuld an dem nur scheinbar anormalen Ergebnis. — Bei der Rk. entsteht ferner infolge Oxydation die α -Keto- α -campholensäure (III). —



Verss. 2 g α -Campholensäure (Darst. vgl. TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2166), 5 g Ag_2O , 1 g CaO , 50 g W. werden 7 Tage auf 60° erwärmt, in einem besonderen Aufsatz wird der gebildete *Campher* völlig kondensiert. F. 175° , $[\alpha]_D = 44^\circ$ in A. *Oxim*, F. 120° (vgl. NAGELI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 497). — Die Lsg. wird nach dem Dekantieren und Ansäuern mit H_2SO_4 eingedampft u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand aus Ä. umkrystallisiert. Die α -Keto- α -campholensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (III), bildet Würfel, F. 125 — 126° , entfärbt KMnO_4 , entwickelt mit H_2SO_4 beim Erwärmen CO . *Semicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, Nadeln aus A., F. 214° . (Journ. Chem. Soc. London 121. 1552—55. Aug. [22/6.] 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technol.)

LINDENBAUM.

F. Kirchhof, *Neuere Untersuchungen über die Konstitution der Kautschukarten*. Zusammenfassende Besprechung an Hand des Schrifttums u. eigener Arbeiten. Vf. erörtert die wissenschaftliche Reinigung u. empirische Formel des *Kautschuks*, die verschiedenen Strukturformeln, die für die Arten des Kautschuks in Frage kommen, die Umwandlung der Kautschukarten durch H_2SO_4 in qualitativer u. quantitativer Beziehung, sowie Unterss. über den räumlichen Bau des Kautschukkolloids. Die Einw. konz. H_2SO_4 auf Rohkautschuk führt zu gleichen, bzgl. sehr ähnlichen Erzeugnissen wie die Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk an der Luft (Hart- und Brüchigwerden). Die chem. Strukturformeln reichen nicht aus zur Erklärung der eigenartigen physikal. u. kolloidchem. Eigenschaften des Kautschuks. Es muß noch eine komplizierte stereochem. Struktur vorhanden sein, die als die Ursache der letztgenannten Erscheinungen anzusehen ist; die hierzu gemachten Beobachtungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß das Kautschukmolekül eine Spiralkette darstellt, bei der 8 C-Atome einen Pseudoring ergeben derart, daß die ungerad- bezgl. geradzahigen Doppelbindungen paarweise gegenüber zu liegen kommen. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 143—47. 1/11. 150—53. 15/11. [6/5.] 1922. Wimpasing.)

RÜHLE.

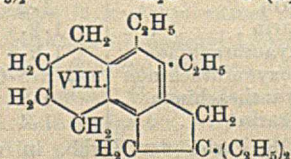
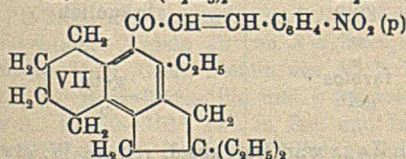
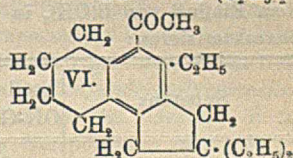
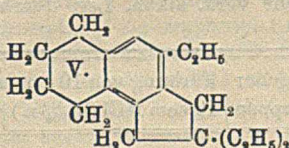
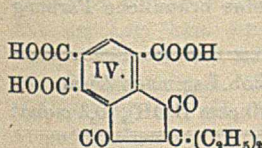
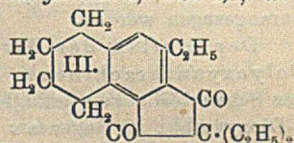
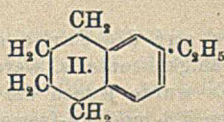
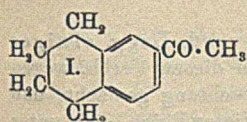
Ernst Beckmann, Otto Liesche und Erich Correns, *Bildung und Umlagerung der Naphthylketoxime*. Bei der Best. der Konfiguration von Oximen durch Umlagerungsrkk. wird die Annahme gemacht, daß die OH-Gruppe mit dem jeweils benachbarten Radikal ihren Platz tauscht. Dagegen machen sich neuerdings Anschauungen geltend, die auf eine entgegengesetzte Deutung hinweisen (vgl. BILTZ u. ROBL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2441; C. 1922. I. 31. BUNING, Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 327; C. 1921. III. 1078; MEISENHEIMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206; C. 1922. I. 346). Nach der elektrochem. Erklärung der Stabilitätsverhältnisse ABEGGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 291; C. 99. I. 683) würden die alkalibeständigen Oxime Säurecharakter haben, d. h. am Oximsauerstoff die negative Ladung eines Anions tragen, die säurebeständigen dagegen die positive eines Kations, gemäß dem Schema:



Ein Stütze der Auffassung läßt sich durch den Nachweis erbringen, daß bei der alkalibeständigen Form das stärker negative Radikal R_1 , bei der säurebeständigen das schwächer negative R_2 wandert. Für die Aldoxime trifft dies, wie gezeigt wird, zu. In der säurebeständigen (bisher syn-)Form wandert der H als positives Radikal unter Nitrilbildung oder unter dem n. Verlauf einer BECKMANNschen Umlagerung. Zwecks Prüfung der Frage an arom. Ketoximen wurde die Unters. der beiden s. Oxime und des a. mit α - und β -Naphthylradikalen in bezug auf B. und Verlauf der BECKMANNschen Umlagerung vorgenommen und das Ergebnis mit dem Verh. der Phenyl-naphthylketoxime nach BETTI u. POCCHIANTI (Gazz. chim. ital. 45. I. 372; C. 1915. II. 612), BETTI u. BECCOLINI (Gazz. chim. ital. 45. II. 219; C. 1916. I. 150), sowie POCCHIANTI (Gazz. chim. ital. 45. II. 111; C. 1916. II. 1103) verglichen. Die Resultate sind tabellar. zusammengestellt. Dabei sind Phenyl- und β -Naphthyl zufolge der Affinitätskonstanten der entsprechenden Carbonsäuren annähernd gleich stark negative Radikale. Das α -Naphthyl ist in dem Maße stärker negativ, daß die gemischten Ketoxime mit einem α -Naphthylradikal eine bedeutend größere Säurebeständigkeit erwarten lassen; bei der säurebeständigen Form müßten Phenyl oder β -Naphthyl in der BECKMANNschen Umlagerung wandern. Dies trifft in der Tat zu. Das alkal. oximierte α -Naphthylphenylketoxim ist äußerst unbeständig und läßt sich nur bei 0° unter großer Vorsicht so umlagern, daß der α -Naphthylrest wandert. Beim α -Naphthyl- β -naphthylketoxim wurde überhaupt nur eine, der Säurestabilität entsprechende Form erhalten. Ferner steht mit der Theorie in Übereinstimmung, daß von beiden s. Oximen mit 2 α - bzw. β -Naphthylresten das des Di- α -naphthylketons nur in saurer Lsg. herstellbar ist, das entsprechende Oxim des β -Ketons dagegen leicht in saurer, alkal. oder neutraler Lsg. Die Theorie braucht nicht einseitig elektrochem. aufgefaßt zu werden, dem zunehmenden Grade der Negativität entspricht oft weitgehend die Ungesättigtheit oder Valenzbeanspruchung des Oximkohlenstoffatoms (vgl. SKRAUP, LIEBIGS Ann. 419. 1; C. 1919. III. 880). Entsprechende Deutung ist für die leichtere oder schwerere Oximierbarkeit der Ketone denkbar (vgl. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3530; C. 1913. II. 2122. SCHÖNBERG u. KRÄMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1180; C. 1922. III. 155), die an die ster. Hinderungen erinnert. Der elektrochem. Erklärung stehen manche Widersprüche entgegen, die durch Klärung des Valenzbegriffes in der von STARK, PAULY, KAUFFMANN u. KOSSEL beschrittenen Richtung vielleicht behoben werden. Zur Frage der Zwischenprodd. bei der BECKMANNschen Umlagerung werden weitere Unterss. in Aussicht gestellt. — *Di- β -naphthylketoxim*, $C_{21}H_{15}ON$, aus Di- β -naphthylketon, F. 163°, auf dem Wasserbade mit $NH_2OH \cdot HCl$ in A. in Ggw. oder ohne 20%ig. NaOH auch im Rohr bei 100°. Nadeln, F. 180 bis 181° aus CCl_4 . Gab mit PCl_5 in Ä. ein Cl-haltiges Prod., aus wss. A. F. 167 bis 168°, das bei kurzem Kochen mit 10%ig. NaOH *β -Naphthoesäure- β -naphthylamid*, $C_{21}H_{15}ON$, lieferte. Seidenglänzende Nadelchen, F. 239°, auch aus β -Naphthylamin und β -Naphthoylechlorid gewinnbar. — *Di- α -naphthylketoxim*, aus dem Keton, F. 97°, nur mit $NH_2OH \cdot HCl$ im Rohr bei 135–140° ohne Alkali. Ggw. desselben beeinträchtigt die Ausbeute. Aus CCl_4 Nadelchen, F. 200°. Einw. von PCl_5 in Ä. ergab *α -Naphthoe- α -naphthylamid*. — *α -Naphthyl- β -naphthylketon*, F. 135°, fährt bei seiner Darst. aus α -Bromnaphthalin u. β -Naphthonitril nach TSCHITSCHIBABIN u. KORJAGIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1823; C. 1914. I. 1658), zu der *Br-Mg-Verb.* α, β - $(C_{10}H_{17})_2C : NMgBr$ als Zwischenprod. Gelbes Öl, erstarrt mit Eiswasser zu gelb gefärbten Krystallen, aus Chlf. + Ä., F. 255°. — *Oxim*, $C_{21}H_{15}ON$,

nur eines, und zwar in saurer Lsg. in A. im Rohr bei 135—140°. Aus A. F. 171°. In Ggw. von NaOH nur etwa halbe Ausbeute, in neutraler Lsg. keine Rk. Gibt mit PCl_5 in Ä. α -Naphthoe- β -naphthylamid, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}$, aus A. Nadeln, F. 200°, erhalten [auch aus α -Naphthoylechlorid (mit SOCl_2 dargestellt) und β -Naphthylamin in Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 341—54. 10/1. [17/5.] 1922. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) BENARY.

Karl Fleischer und Ewald Retze, *Zur Darstellung der Benzolpenta-carbonsäure*. Ihre Darst. gelingt leicht nach Ausbeute und Reinheit befriedigend vom Tetrahydronaphthalin (Tetralin) ausgehend. Das durch Red. nach CLEMMENSEN aus 2-Acetyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (I.) leicht zugängliche 2-Äthyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (II.) (FLEISCHER und SIEFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1259; C. 1920. III. 247) liefert mit Diäthylmalonylchlorid, CS_2 und AlCl_3 das 2,2,4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α,β -indan-1,3-dion], $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (III.), nach Dest. mit Dampf zurückbleibendes gelbes Öl fraktioniert, 1. Kp.₁₂ 100—195°, 2. Kp.₁₂ 195—210°, 3. Hauptmenge, Kp.₁₂ 205—210°. Fraktion 2 erstarrt beim Abkühlen. Aus A. Krystalle, F. 39°, in konz. H_2SO_4 hellgelb l. — 2,2-Diäthylindan-1,3-dion-4,5,7-tri-



carbonsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (IV.), aus III. mit rauchender HNO_3 im Rohr bei 125—150°. Krystalle, aus konz. HNO_3 umgel. F. 249° (Zers.), kurz vorher Erweichen. Gibt mit rauchender HNO_3 und W. bei 180—200° im Rohr Benzolpenta-carbonsäure (WOLFF, LIEBIGS Ann. 322. 387; C. 1902. II. 734. FLEISCHER und SIEFERT, LIEBIGS Ann. 422. 283; C. 1921. III. 320). — 2,2,4-Triäthyl-[tetrahydronaphth- α,β -hydrinden], $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ (V.), aus III. bei Red. nach CLEMMENSEN. Öl, Kp.₁₆ 185 bis 205° fraktioniert. Kp.₁₉ 203—205°, über Na. D_{20}^{20} 0,9673, n_D^{20} = 1,5352. — 2,2,4-Triäthyl-5-acetyl-[tetrahydronaphth- α,β -hydrinden], $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}$ (VI.), aus V. mit Acetylchlorid, CS_2 und AlCl_3 . Mit Dampf dest. Rückstand fraktioniert. Kp.₁₆ 215 bis 235° erstarrte, Nadelchen, aus A. F. 66°, bei 63° Erweichen. — *p*-Nitrobenzalderiv., $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}$ (VII.), aus VI. u. *p*-Nitrobenzaldehyd in sd. h. Lsg. in Ggw. von etwas KOH. Aus A. kanariengelbe Nadeln, F. 161,5°. — 2,2,4,5-Tetraäthyl-[tetrahydronaphth- α,β -hydrinden], $\text{C}_{21}\text{H}_{32}$ (VIII.), aus VI. nach CLEMMENSEN durch Red. Öl, Kp.₁₇ 180—220° fraktioniert. Hellgelbes, sehr viscoses Öl, Kp.₂₀ 220—222°. D_{20}^{20} 0,9647; n_D^{20} = 1,5365. Erstarrt bei längerem Stehen zu weicher, wachsartiger M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 228—34. 10/1. 1923. [15/11. 1922.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ. Hann.-Münden, Chem. Inst. d. Forstl. Hochschule.) BENARY.

J. Böeseken, *Der Einfluß der Borsäure auf einige Polyoxyderivate des Naphthalins und Anthracinons* (in Gemeinschaft mit K. C. Anema und M. A. J. Brevet). Die

bislang vom Vf. bei Diphenolen untersuchte Beeinflussung der Leitfähigkeit durch $B(OH)_2$ wird auf Naphthalinderivv. ausgedehnt. Untersucht werden das 1,2- und 2,3-Dioxy-naphthalin; die Ergebnisse werden mit den beim Brenzcatechin und bei den beiden Diolen, cis-Tetrahydronaphthalindiol-1,2 u. -3,4 gewonnenen verglichen und tabellar. wiedergegeben. Die Leitfähigkeitserhöhung der Borsäure, 0,5 molar, wird in KOHLRAUSCH-HOLBORN-Einheiten $\times 10^6$ angegeben. Die Erhöhung ist für 2,3-Dioxy-naphthalin am höchsten, es folgt Brenzcatechin, 1,2-Dioxy-naphthalin, cis-Tetrahydronaphthalindiol-1,2 und -3,4. Die Reihenfolge zeigt, daß der negative Charakter des Benzolkernes allein nicht maßgebend ist. Der große Einfluß des 2,3-Dioxy-naphthalins wird mit der s. Struktur und mit der freien Stellung der OH-Gruppen im Gegensatz zum 1,2-Isomeren, dessen OH-Gruppe in Stellung 1 behindert erscheint, erklärt. Die Wrkg. der cis-Tetrahydronaphthalindiole-1,2 und -3,4 entspricht der des früher untersuchten cis-Cyclohexandiols-1,2. Zur weiteren Erklärung können Betrachtungen vom Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 553; C. 1922. III. 255 ff.), von BÖSEKEN u. GIFFEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 183; C. 1921. I. 811) und von DEX (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 312; C. 1923. I. 426) herangezogen werden.

Der Einfluß der Borsäure auf die Farbe sehr verd. Lsgg. einiger Polyoxyanthrachinone. Leitfähigkeitsunterss. waren bei diesen Verb. wegen der Schwerlöslichkeit erfolglos. Es wurde jedoch die Beobachtung gemacht, daß o-Dioxyverb., im Gegensatz zu den 1,3- und 1,4-Isomeren dieser Reihe, sich unter dem Einfluß von $B(OH)_2$ in sehr verd. alkoh. Lsg. durch eine bräunliche Färbung charakterisieren:

Substanz	Stellung der OH-Gruppen	Färbung von 10 ccm alkoh. Lsg. nach Zusatz von	
		10 ccm HCl ($\frac{1}{8000}$ -n.)	10 ccm $B(OH)_2$ (0,3 molar)
Alizarin	1.2	gelb	bräunlich
Purpurin	1.2.4	"	"
Trioxyanthrachinon	1.2.3	"	"
Hexaoxyanthrachinon	1.2.3.5.6.7	farblos	gelb
Dioxyanthrachinon	1.3	gelb	"
Chinizarin	1.4	"	"

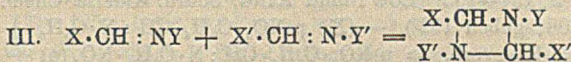
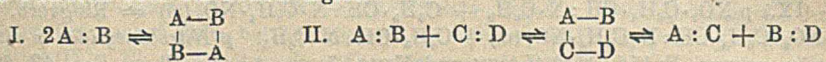
Die Farbe der Verb. in verd. alkal. Lsg. war bei absol. reinem W. etwas tiefer als bei gewöhnlichem dest. W. Der Grund liegt in der Ggw. von OH-Ionen, denn nach Aufnahme von wenig CO_2 aus der Luft wurde die Farbe wieder aufgehellt. Die borsäurefreien Lsgg. wurden daher mit geringen Mengen HCl versetzt, so daß die [H] gleich der der Borsäurelsgg. wurde. Grund der Färbung ist die Orthostellung zweier OH-Gruppen, wobei immerhin die allein nicht ausreichende Nachbarstellung zu einer CO-Gruppe eine weitere Rolle spielen kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 778—83. 15/12. [13/10.] 1922. Delft.) SIELISCH.

Hans Truttwin, *Neue Anthrachinonküpfenfarbstoffe*. Die Kondensation von Aminoanthrachinon mit aromatischen Sulfochloriden in Nitrobenzol führt entgegen den Beobachtungen von MEDENWALD (Dissertation, Berlin 1911) nicht zu Sulfaminen, sondern zu alkaliunl. Körpern vom Charakter eines Küpfenfarbstoffes. Es wurden die Prodd. von β -Aminoanthrachinon mit Toluol-, Benzol-, Naphthalinsulfochlorid, von α -Aminoanthrachinon mit Toluolsulfochlorid und von Indigo mit Toluolsulfochlorid dargestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 702. 15/12. [3/10.] 1922. Prag.) JU.

Christopher Kelk Ingold und Henry Alfred Piggott, *Die additive Bildung von viergliedrigen Ringen*. Teil I. *Die Synthese und Teilung von Derivaten des 1,3-Dimethindiasidins*. Es wird die grundlegende Hypothese aufgestellt: In Verb. mit Doppelbindungen besteht eine allgemeine Bestrebung zur Erreichung — in fl. Zustände oder in Lsg. — eines Gleichgewichts mit der

dimeren Form (Gleichung I). Werden Lsgg., die zwei solcher Gleichgewichtssysteme enthalten, vermischt, so werden im allgemeinen neue Gleichgewichte angeregt, die dem begrenzten Zusammentritt zweier ungleicher Moleküle zu einer Ringverb. entsprechen (Gleichung II), bis durch Unlöslichkeit einer Komponente oder ähnliche Einflüsse die Rk. zum Stillstand kommt. In dieser Arbeit wird die reversible B. des 1,3-Dimethindiazidinringes aus 2 Azomethinen untersucht (Gleichung III).

Der experimentelle Teil ist in 4 Versuchstypen gegliedert, von denen die ersten beiden dem Fall entsprechen, daß aus dem Reaktionsgemisch entweder die Faktoren (A : B + C : D) oder die Prodd. (A : C + B : D) oder die intermediäre cycl. Verb. oder ein Gemisch der 5 Verb. der Gleichung II. beim Eindampfen erhalten wird; u. die letzten beiden dem Fall, daß das Eindampfen entweder eine Mischung der Faktoren oder der Prodd. ergibt.



Versuche. A) Additionsreaktionen zwischen Azomethinen, die zu 1,3-Dimethindiazidinen führen, u. deren Azomethine ergebende Spaltung. (I.) Zu *p*-Oxybenzylidenanilin in der halben zur Lsg. benötigten Menge h. A. wird 1 Äquivalent Benzyliden-*p*-bromanilin gegeben. Die Oxybase löste sich auf einmal, es wurde sofort abgekühlt u. im Vakuum bei niedriger Temp. eingedampft. Aus der Lsg. kam 3-*p*-Bromphenyl-2-*p*-oxyphenyl-1,4-diphenyl-1,3-dimethindiazidin, $C_{28}H_{21}ON_2Br$, auch k. A. schwachgrüne Blättchen, F. 165–167°, geht beim Schmelzen oder Erhitzen in A. über in Benzylidenanilin und *p*-Oxybenzyliden-*p*-bromanilin, $C_{18}H_{10}ONBr$, schwachgelbe Nadeln aus Essigester, fast unl. in Bzl. oder Lg., ll. in A. und Essigester, wird am besten dargestellt aus den Komponenten in sd. A. — (II.) *p*-Oxybenzylidenanilin und Benzyliden-*m*-nitroanilin in k. Äthylbenzozat setzen orangebraune Nadeln ab von 3-*m*-Nitrophenyl-2-*p*-oxyphenyl-1,4-diphenyl-1,3-methindiazidin, $C_{26}H_{21}O_3N_3$, Nadeln aus A., F. 178° (vorheriges Sintern). Dessen Teilung führt zu Benzylidenanilin und *p*-Oxybenzyliden-*m*-nitroanilin, $C_{18}H_{10}O_3N_2$, Nadeln aus A., F. 190–191°, swl. in Bzl. und Lg., ll. in A. und Essigester, wird auch aus den Komponenten in sd. A. (24 Stdn.) erhalten. — (III.) *p*-Nitrobenzylidenanilin und Benzyliden-*o*-nitroanilin ergeben 3-*o*-Nitrophenyl-2-*p*-nitrophenyl-1,4-diphenyl-1,3-dimethindiazidin, $C_{26}H_{20}O_4N_4$, Nadeln aus Bzl. F. 163–165°. Bei der Zers. erhält man Benzylidenanilin und *p*-Nitrobenzyliden-*o*-nitroanilin, $C_{13}H_9O_4N_3$, hellgelbe Nadeln aus Bzl., wird auch aus den Komponenten durch Erhitzen bis zur Beendigung der Wasserentw. erhalten.

B) Additionsreaktionen zwischen Azomethinen, die zu einem von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewicht führen. (IV.) *m*-Nitrobenzylidenanilin und Benzyliden-*p*-bromanilin wie auch *m*-Nitrobenzyliden-*p*-bromanilin und Benzylidenanilin einige Wochen in Bzl. (80–100°) ergeben dasselbe Reaktionsgemisch, aus dem sich die 4 Verb. wieder isolieren ließen. — *m*-Nitrobenzyliden-*p*-bromanilin, $C_{12}H_9O_2N_2Br$, durch Erhitzen der Komponenten bis zum Aufhören der Wasserentw., gelbliche Prismen aus Bzl., F. 84–85°. — (V.) Die Paare *p*-Nitrobenzyliden-*p*-nitrobenzylamin + *m*-Nitrobenzyliden-*m*-nitrobenzylamin und *m*-Nitrobenzyliden-*p*-nitrobenzylamin + *p*-Nitrobenzyliden-*m*-nitrobenzylamin sind in Essigester wechselseitig auseinander herstellbar. — *p*-Nitrobenzyliden-*p*-nitrobenzylamin, $C_{14}H_{11}O_4N_3$, aus den Komponenten in Ä., Nadeln aus Bzl., F. 150°. — *m*-Nitrobenzyliden-*m*-nitrobenzylamin, $C_{14}H_{11}O_4N_3$, Darst. ebenso, Blättchen aus A. oder Bzl., F. 141°, sl. in Chlf., l. in Essigester, swl. in k. Bzl. und A.

C) Additionsreaktionen von Azomethinen, die zur Isolierung der

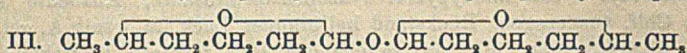
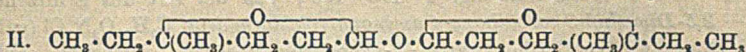
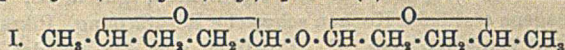
Prodd. der Teilung der Ringverb. führen (VI) $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (o) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (o) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus der Benzollsg. krystallisiert *m-Nitrobenzyliden-o-nitroanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, kann auch aus den Komponenten erhalten werden, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 143—145°; während Benzylidenanilin nach Verdampfen des Bzl. gewonnen wird. — (VII) $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *m-Nitrobenzyliden-m-nitroanilin*, aus Bzl. F. 158° (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 2775, gibt 153°). — (VIII) $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. (Dauer ein Monat). *m-Nitrobenzyliden-p-nitroanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, aus den Komponenten durch Erhitzen bis Aufhören der Wasserentw., olivgrüne Nadeln aus Bzl., F. 145—146°. — (IX.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *p-Nitrobenzyliden-m-nitroanilin*, orange, F. 154—155° (LOWY und KING, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 627; C. 1921. III. 308, geben 152°). — (X.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *p-Nitrobenzyliden-p-nitroanilin*, F. 199—200° (LOWY und KING [l. c.] geben 198,5°). — (XI.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ (p) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (p) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Rk. geht in sd. Bzl. in einigen Minuten, *p-Nitrobenzyliden-p-bromanilin* krystallisiert dann beim Kühlen aus, Nadeln, F. 160—161° (LOWY und KING F. 160,5°). — (XII.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) (F. 150°) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Kp.₃₀ 192°). Rk. verläuft quantitativ von links nach rechts in trockenem Ä. oder Bzl. — (XIII.) $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) (unl. in k. Bzl.). — (XIV.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) \rightleftharpoons Ringverb. \rightleftharpoons (p) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (m) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Rk. geht durch Zusammenschmelzen der Mononitrobasen bei 60°. — (XV.) $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) \rightleftharpoons Ringverb. $\rightleftharpoons m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) + $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

D) Reaktionen, die zur Isolierung der Faktoren führen. Die hier aufgeführten Rkk. ergeben die Umkehrbarkeit der Rkk. des Abschnitts C. — (XVI.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p) und Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei 100°. — (XVII.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (p) und Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei 100°. — (XVIII.) $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ und Überschuß von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bei Zimmertemp. und bei 100°. — Darst. von *Benzyliden-o-nitroanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Durch Erhitzen der Komponenten, bis die Entw. von W. beinahe aufgehört hat. Hellorangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 118°. (Journ. Chem. Soc. London 121, 2793—2804. Dez. [27/9.] 1922. Imperial Coll. of Science and Techn., South Kensington.)

BEHRLE.

Burckhardt Helferich und Rudolf Weidenhagen, *Synthese disaccharidartiger Substanzen aus Monoxyaldehyden*. Durch Kochen von γ -Oxyvaleraldehyd in Ä. mit CuSO_4 entsteht *Di-[\gamma-oxyvaleraldehyd]* (I.), der keine freie Aldehyd- und Hydroxylgruppe mehr enthält und durch verd. Säuren glatt in 2 Mol. Oxyvaleraldehyd gespalten wird. Für die B. von *Trehalose*-artigen Disacchariden kann also Anwesenheit eines Hydroxyls in γ -Stellung eine mögliche Bedingung sein. Analog liefert γ -Oxy- γ -methyl-n-capronaldehyd *Bis-[methyl-5-äthyl-5-(tetrahydrofuryl)-2]äther* (II.). Daß aber auch bei der B. von Disacchariden 1,5-Ringe zu berücksichtigen sind, folgt aus dem Übergang von δ -Oxy-n-capronaldehyd in *Bis-[methyl-6-(tetrahydro- α -pyryl)-2]äther* (III.). Ein ähnlicher Vers. mit *Aldol* lieferte stark redu-

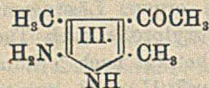
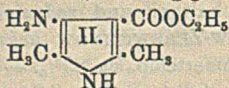
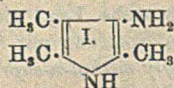
zierende Kondensationsprodd. des Aldols bezw. Crotonaldehyds. — *Di-[\gamma-oxyvaleraldehyd]*, *Bis[methyl-5-(tetrahydrofuryl)-2]-äther* (I.). Durch Kochen von 8 g Oxy-



valeraldehyd mit 50 ccm Ä. und 10 g wasserfreiem CuSO_4 unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Fl. von fruchtartigem Geruch und bitter-harzigen Geschmack, Kp_{11} 86—92°; $D_{15,0}^{18,0}$ 1,0107; $n_D^{18,0} = 1,4409$. 1 Teil I. in 55 Teilen W.; II. in organ. Lösungsm. Ist haltbar und reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Hydroxyprobe nach TSCHUGAJEW-ZEREWITINOW negativ. Die Spaltung mit 5-n. HCl beträgt nach 5 Stdn. bei Zimmertemp. ca. 80%. — *Di-[\gamma-oxy-\gamma-methyl-n-capronaldehyd]* (II.). Fl. von schwach erdbeerartigem Geruch und bitter-harzigen Geschmack, Kp_{11} 121—125°; $D_{15,0}^{18,0}$ 0,9678; $n_D^{18,0} = 1,4447$. 1 Teil I. in 100 Teilen W.; mischbar mit den meisten organ. Lösungsm. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Hitze nicht. Hydroxyprobe negativ. Die Hydrolyse zu γ -Oxy- γ -methyl-n-capronaldehyd mittels n. HCl bei Zimmertemp. erreicht nach 18 Stdn. 45%. — *Di-[\delta-oxy-n-capronaldehyd]* (III.). Nach Apfelsinenschalen riechende Fl., Kp_{11} 100 bis 105°; $D_{15,0}^{18,0}$ 1,000; $n_D^{18,0} = 1,4480$. L. in 60 Teilen W., II. in organ. Solvenzien. Hydroxyprobe negativ. 65%ig. Spaltung mit 2-n. HCl bei Zimmertemp. nach 14 Stdn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3348—54. 14/10. [18/9.] 1922. Berlin, Chem. Inst. d. Univ. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

Hans Fischer und Friedrich Rothweiler, *Über die katalytische Hydrierung von alkylsubstituierten Pyrrolazofarbstoffen*. (I. Mitteilung.) Mit Platinschwarz (WILLSTÄTTE u. WALDSCHMITZ-LEITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 121; C. 1921. I. 758) u. H_2 in einer Schüttelente nach BUSCH u. STÖVE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1063; C. 1916. II. 199) bei gewöhnlicher Temp. gelang die Darst. der Amine I.—III. aus den Pyrrolazofarbstoffen mit Diazobenzolsulfosäure. Es sind starke Basen, deren gut krystallisierende Chlorhydrate neutral reagieren. Sie geben sämtlich Pikrate. Nachweis der Aminogruppen durch weitere Rkk. mißlang, so bei I. Acetylierung, Benzoylierung u. Methylierung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. NH_2 -Abspaltung mit NaOH bei 90° ließ sich beim Pyrrol I. u. III. nicht durchführen. Einw. von HJ-Eg. scheint keine wesentliche Veränderung zu bewirken. Bei der B. der Amine ist Ringerweiterung nicht ausgeschlossen. Red. der Azofarbstoffe erfolgte in alkal. Lsg. In alkoh. Lsg. geht sie, nach dem H_2 -Verbrauch zu schließen, nur bis zur Hydrazostufe, es wurden prachtvoll krystallisierende Verb. als Chlorhydrate erhalten, deren Zus. jedoch nicht die der Hydrazopyrrole war. Auch die katalyt. Red. der Nitropyrrole lieferte gut krystallisierende Reduktionsprodd. — Bei Darst. der Ausgangsverb. ergab sich, daß die Carboxylgruppe in α -Stellung glatt durch Diazobenzolsulfosäure, p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und p-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid eliminiert wird, in Übereinstimmung mit dem Verh. der α -Pyrrolcarbonsäure (FISCHER u. HEPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2258). — *2,4,5-Trimethyl-3-aminopyrrol*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$ (I.), aus 2,4,5-Trimethylpyrrol-3-azobenzolsulfosäure. Aus A. weiße Krystalle mit quadrat. Flächen, F. 186° (Zers.), wl. in W., II. in verd. Säuren und A., aus letzterem mit Ä. fällbar. Erhitzen mit A. zers. Keine Farbe mit EHRLICHs Reagens k. und beim Kochen. Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$, mit 2-n. HCl, Prismen (krystallograph. Unters. von Steinmetz), hygroskop., enthält Krystallfl., die bei 85—92° entweicht, F. 234° (Zers.). In Lsg. intensiv braunrot. Mit EHRLICHs Reagens Gelbfärbung. Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_4$, F. 210—230° (Zers.), bei 180° Schwärzung. — *2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-aminopyrrol*, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (III.), aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-

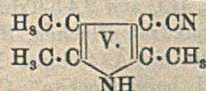
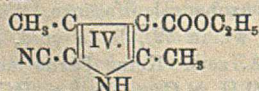
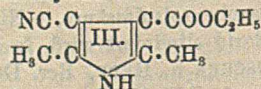
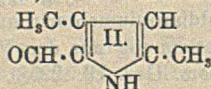
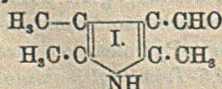
pyrrol-5-azobenzolsulfosäure. Aus A. Stäbchen, werden bei 220° dunkel, sintern und schm. bei 223° (Zers.), spielend l. in verd. Säuren, gut in A., schlecht in Ä. Mit EHRLICHS Reagens erst beim Kochen schwache Rosafärbung. Pikrat, $C_{14}H_{15}O_3N_5$, in A. wl. Ab 175° Dunkelfärbung, F. 175–190°, von der Art des Erhitzens abhängig. — 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-aminopyrrolchlorhydrat, $C_9H_{15}O_2N_2Cl$ (vgl. II.), aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-4-azobenzolsulfosäure, Ausbeute schlecht. Filtrat mit Chlf. ausgezogen. Rückstand hellbrauner Lack, in wenig A. gel. Rückstand der filtrierten Lsg. gibt mit rauchender HCl farblose Blättchen, aus A. Nadeln, fast unl. in Ä., wl. in A., ll. in W., F. 212° (Zers.), vorher Dunkelfärbung und Sintern. Mit EHRLICHS Reagens negative Rk. Pikrat, $C_{15}H_{17}O_6N_5$, sintert bei 150°, zers. sich zwischen 185–195°, abhängig von der Art des Erhitzens. —



2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-azobenzolsulfosäure, $C_{14}H_{15}O_4N_3S$, aus 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäure in NaOH mit Diazobenzolsulfosäure. Bläulichrote Nadelchen, wl. in organ. Mitteln (vgl. FISCHER u. BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 478; C. 1912. I. 1468). — 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-p-nitroazobenzol, $C_{14}H_{14}O_3N_4$, orangefarben, F. 198° (Zers.). — 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-azobenzolpyrrol, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, gelbe Nadeln, F. 127°. Pikrat, F. 156–158° (Zers.). Styphnat, F. 163° (Zers.). — Auch die Carbonsäure von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol kuppelt unter CO_2 -Abspaltung mit Diazobenzolsulfosäure, p-Nitro- u. p-Dichlordiazobenzolchlorid. Aus den Carbonsäureestern gelang die Abspaltung des Carbäthoxyrestes nicht, auch nicht mit Pikramid beim 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbonsäureäthylester. Auch die Aldehydgruppe substituierter Pyrrole ließ sich nicht durch den Azorest verdrängen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 512–19. 7/2. 1923. [20/12. 1922.] München, Organ-chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

Hans Fischer und Werner Zerweck, Zur Kenntnis der Pyrrole, 4. Mitteilung. Über Pyrrolaldehyde (II) und über Pyrrolnitrile. (3. vgl. FISCHER, SCHNELLER, ZERWECK, SCHUBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2390; C. 1922. III. 1344.) Nach GATTERMANN mit HCN in Chlf. gelang die Darst. des Pyrrolaldehyds I. (vgl. KNORR und HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2630; C. 1912. II. 1655), dagegen nicht in äth. Lsg., ferner die des Aldehyds II. in Chlf. mit 92% Ausbeute. Die Synthese der 2,4,5-Trimethylpyrrolpropionsäure-(3) aus I. glückte nicht, weder über das Kondensationsprod. mit Hippursäure, noch das mit Rhodanin (GRÄNACHER, Helv. chim. Acta 5. 610; C. 1922. III. 673). Verseifung des 2,4,5-Trimethyl-3-cyanacetylpyrrols führte nicht zur 2,4,5-Trimethylpyrrol- β -ketopropionsäure-(3), sondern unter CO_2 -Abspaltung zum 2,4,5-Trimethyl-3-acetylpyrrol (FISCHER und BARTHOLOMÄUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 185; C. 1912. I. 1470). Ferner werden die Pyrrolnitrile III–V. beschrieben, deren Darst. aus den Aldehyden über die Oxime



erfolgte. Darst. von 2,3,4,5-Tetramethylpyrrol aus 2,4,5-Trimethylpyrrolaldehyd-(3) durch Red. mit HJ gelang infolge Abspaltung des Formylrestes nicht, dagegen nach dem Verf. von WOLFF-KISHNER (vgl. WOLFF, LIEBIGS Ann. 394. 86; C. 1913. I. 249), ebenso die von 2,4,5-Trimethylpyrrol aus 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formyl-

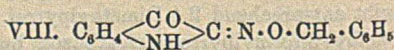
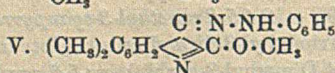
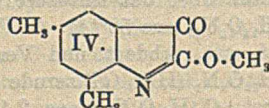
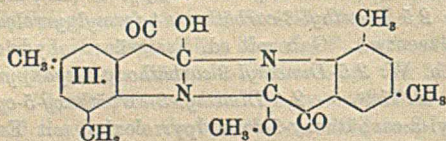
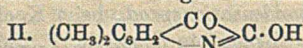
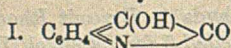
pyrrol. — Die Haftfestigkeit der Formylgruppe ist in alkal. Medium bei den Pyrrolaldehyden sehr groß. Kochen mit 20%ig. NaOH bleibt ohne Wrkg. auf die Aldehydgruppe bei den carbäthoxylierten erfolgt nur Verseifung der Estergruppe. Die Unbeständigkeit in saurer Lsg. zeigt sich an der Überführbarkeit des Dimethylpyrrolaldehyds in Tetramethylpyrrolmethen (FISCHER und BÄUMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3272; C. 1915. I. 204).

Versuche. *2,4,5-Trimethyl-3-formylpyrrol*, $C_8H_{11}ON$ (I.), aus Trimethylpyrrol, Chlf. und W.-freier HCN unter Kühlung mit HCl-Gas, F. 143,5°. Ausbeute 66,6%. Mit EHRLEICH'S Pyrrolreagens k. negative, beim Erhitzen stark positive Rk. ll. in Eg., A., CH_3OH , Aceton, Ä., Chlf., Essigester, ll. in w. W. und Bzl., schwerer k., zwl. auch in h. Lg. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{17}N_3$, aus verd. A. bräunliche Krystalle, F. 138°. — *Oxim*, $C_8H_{12}ON_2$, Nadeln aus W., F. 164°. — *Semicarbazon*, F. 198°. — *Aldazin*, F. 273°, vorher Dunkelfärbung. — *Azlacton*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$, mit Hippursäure und Na-Acetat auf dem Wasserbade, aus A. orange bis rotbraun gefärbte Nadeln, F. 198°. Daraus beim Kochen mit 1%ig. NaOH *2,4,5-Trimethylpyrrol-3-benzoylaminoacrylsäure*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$, aus Lauge-Säure umgefällt, F. 178° (Gasentw.). — *Rhodaninkondensationsprod.*, beim Kochen des Aldehyds in Eg. mit Rhodania und Na-Acetat. Braunrote Krystalle, F. 286°. — *2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol* (II.), Darst. in Chlf. über das salzsaure Imin. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrolloxim*, $C_{10}H_{14}O_3N_2$, aus 50%ig. A. F. 223° (Gasentw.). Gab mit sd. Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, Abdest. und Verd. mit h. W. *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-cyanpyrrol*, $C_{10}H_{12}O_2N_3$ (III.), glitzernde Nadeln, F. 152°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-cyanpyrrol*, $C_{10}H_{12}O_2N_3$, aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrolloxim mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Aus W., F. 159°. — *2,4,5-Trimethyl-3-cyanpyrrol*, (V.), Darst. analog. Aus W. F. 140°. — *2,4,5-Trimethyl-3-formylpyrrol* gibt mit Eg. HJ im Wasserbade *2,4,5-Trimethylpyrrol*; *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol* gibt entsprechend *2,4-Dimethylpyrrol*. Einw. von $NaOC_2H_5$ im Rohr auf *2,4,5-Trimethyl-3-formylpyrrolsemicarbazon* bei 150–160° ergab *Tetramethylpyrrol*. Pikrat, $C_{14}H_{18}O_7N_4$, gelbe Krystalle, F. 130°. — *2,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-4-formylpyrrolsemicarbazon*, aus A., F. 257° (Zers.), bei ca. 244° Sintern, lieferte mit Na-Äthylat analog *2,4,5-Trimethylpyrrol*. — *2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol-3-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N$, aus dem Äthylester. Aus 10%ig. A. Krystalle, F. 283–284° unter starker Gasentw. — *2,5-Dimethyl-4-formylpyrrol-3-carbonsäure*, $C_8H_9O_3N$, B. analog. Nadeln, aus W. F. 248° (starke Gasentw.). — *Bis-(2,4-dimethylpyrrol)methen*, aus 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol beim Aufkochen mit konz. HCl. — *Bis-(2,4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol)methenchlorhydrat*, aus 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in konz. HCl mit $HCOOH$ (Wasserbad). Aus A., F. 213° (vgl. PILOTY, KRANNICH und WILL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2544; C. 1914. II. 1156, F. 215°). Freie Base, $C_{18}H_{24}O_4N_2$. Aus Aceton dunkelrote Nadeln, F. 190°. — *2,4,5-Trimethyl-3-dimethylaminoacetylpyrrolchlorhydrat*, $C_{11}H_{19}ON_2Cl$, aus 2,4,5-Trimethyl-3-chloracetylpyrrol mit 50%ig. alkoh. Lsg. von $(CH_3)_2NH$ (Wasserbad). Aus A. mit Tierkohle, dann Fälln mit Ä. farblose Krystalle, F. 248°, ll. in W. Freie Base, $C_{11}H_{19}ON_2$, mit wss. NaOH aus W., F. 130°. Physiolog. Prüfung mit dem überlebenden Froschauge nach CUSHNY (Journ. of Physiol. 30. 176; C. 1903. II. 1458) negativ; keine Veränderung der Pupillenweite. — *2,4,5-Trimethyl-3-phthalimidacetylpyrrol*, $C_{17}H_{16}O_5N_2$, aus 2,4,5-Trimethyl-3-chloracetylpyrrol mit Phthalimidkalium (2 Stdn., 140°). Bräunliche M., aus Eg., F. 227°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 519–27. 7/2. 1923. [29/12. 1922.] München, Organ.-chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

BENARY.

A. Hantzsch, *Über die angeblichen Isomerien in der Isatinreihe*. (Vgl. HELLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2214; C. 1921. III. 1425. HELLER und BENADE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1006; C. 1922. I. 1295. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1221; C. 1921. III. 537.) Der Nachweis HELLERS, daß die für Isomere des

Isatins gehaltenen Verseifungsprodd. der Isatin-O-alkyläther dimolekulare Alkylisatoide sind, konnte durch direkte Best. des Mol.-Gew. bestätigt werden. Das von HELLER aus Isatinsilber u. Benzoylchlorid dargestellte *Isatol* (I) ist in Wirklichkeit ein Kondensationsprod. des Isatins. Die dem analog aus Dimethylisatinsilber entstehenden „*Dimethylisatin II.*“ zugeschriebene Formel eines *Dimethylisatinlactims* (II.) steht im Widerspruch zu den von HELLER angegebenen Eigenschaften. Der von HELLER aus gewöhnlichem Dimethylisatin I. und aus Dimethylisatin II. erhaltene *Dimethylisatinlactimäther* ist als unreiner *Dimethylisatoidmonomethyläther* (III.) erkannt worden, der aus dem wahren, leicht darstellbaren Dimethylisatinlactimethyläther vom F. 137° (IV.) durch Verseifung mit W. oder rascher mit wasserhaltigem Eg. entsteht. Dementsprechend sind auch die angeblichen β -Hydrazone des „*Dimethylisatinlactimäthers*“ (V.) und des angeblichen „*Dimethylisatinlactims*“ aus der Literatur zu streichen. Behandelt man reines, bordeauxrotes Dimethylisatinsilber mit Benzoylchlorid, so erhält man primär ein dunkelrotes Prod. vom F. 148°, das wahrscheinlich dem Lactimmethyläther (IV.) entspricht, u. in geringer Menge dunkelrote Kristalle vom F. 206°, die mit dem sogen. Lactim identisch



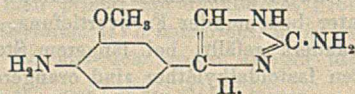
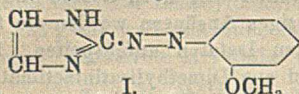
sind; dieses ist ein den Isatoiden nahestehendes, dimolekulares Kondensationsprod. Auch die angeblich charakterist. Indopheninrk. ist eine einfache, in der Reihe des Dimethylisatins häufig auftretende Farbenrk. mit H_2SO_4 . Auch die Dimethylisatine „III.“ u. „IV.“ existieren natürlich nicht. Alle isomeren Dimethylisatine HELLES sind unreine Stoffe gewesen. Isomere des Isatins und seiner Substitutionsprodd. bestehen überhaupt nicht. Die von HELLER als N-Salze betrachteten grauen Ag-Salze sind nur durch Ag_2O verunreinigt und reagieren lediglich deshalb mit Alkyljodiden bei gewöhnlicher Temp. so schlecht. Die Auffassung aller Ag-Salze als N-Salze steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß sie durchweg O-Alkyl- u. O-Acylderivv. liefern. Die blaue Farbe aller von HELLER untersuchten Salze des *Isatinmonoanils* (VI.) beweist, daß Alkali- und Ag-Salze in der Isatinreihe bei gleicher Konst. auch gleiche Farbe haben. Die HELLESsche Auffassung der tiefvioletten Alkalisalze als N-Salze erledigt sich dadurch, daß entgegen seinen Angaben *Isatindianil* (VII.) überhaupt kein blaues K-Salz liefert. Die Farbvertiefung bei der B. der Alkalisalze aus den Isatinen beruht, wie schon früher hervorgehoben wurde, darauf, daß durch Ag_2O nur einfache rote Enolsalze, durch die stärkst positiven Basen dagegen violette Salze mit ionogener Bindung des Kations an zwei negative Atome des Anions entstehen; die Pseudo-Ag-Salze verstärken durch Addition von Pyridin ihr Kation $[\text{AgPy}_2]$ so, daß es gleich dem Kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ alkalischähnlich wird und deshalb ebenfalls violette Salze erzeugt.

Versuche. (Mit Walther Meyer.) Zur Darst. des 5,7-Dimethylisatins kondensiert man 2 Mol. 1,3,4-Xylidin und 1 Mol. dichloressigsäures K zweckmäßig in 50%ig. A.; das m-Xylido-2,4-dimethyloxindol scheidet sich schon nach wenigen Stdn. fast vollständig ab und wird mit etwas mehr als 1 Mol. Br oxydiert. — Die

Reindarst. der Ag-Salze des Isatins u. seiner Derivv. gelingt folgendermaßen: Man fügt eine Lsg. von Ag-Acetat (aus konz. Lsgg. von 12 g AgNO₃ und 12 g wasserhaltigem Na-Acetat) in 300–400 ccm h. W. durch ein Filter auf dem Wasserbade zu einer Lsg. von 10 g Isatin in 270–350 ccm A., wäscht das ausfallende, bordeauxrote Salz mit 50%ig. A., trocknet bei 100° oder im Exsiccator. Zur Überführung in die Alkyläther läßt man die mit Ä. durchfeuchteten trockenen Salze mit etwas weniger als 2 Mol. Alkyljodid im Exsiccator im Dunkeln 3–4 Tage stehen, löst in Bzl. u. engt die Lsgg. nach Zusatz von Lg. ein. Alle Lactimäther schm. ca. 100° tiefer als die entsprechenden Isatine u. werden durch wasserhaltigen A. zu den ursprünglichen Isatinen verseift. Durch Einw. von Luftfeuchtigkeit, rascher durch Eg. entstehen Isatoidmonoalkyläther. Einführung von Methylgruppen steigert, Einführung von Halogenatomen schwächt die Zersetzlichkeit; Dibromisatin-O-methyläther wird auch durch Eg. zu Dibromisatin verseift. Die Isatoidalkyläther sind in indifferenten Medien wl.; in wss. Alkalien wl., nach Zusatz von A. ll. unter bedeutender Farbvertiefung. Durch sofortiges Ansäuern werden sie fast unverändert gefällt, bei längerem Stehen jedoch zu Isataten aufgespalten. Die meisten Isatoidalkyläther sind orangerot, das Isatoid aus Dimethylisatinlactimidäther ist rot. Beim F. erfolgt in allen Fällen totale Zers. — *Isatin-O-methyläther*, F. 101°. — *O-Äthyläther*, F. 52°. — *O-Propyläther*, F. 72°. — *O-Isoamyläther*, F. ca. 40°. — *5-Bromisatin-O-methyläther*, F. 147°. — *5-Chlorisatin-O-methyläther*, F. 144°. — *5-Methylisatin-O-methyläther*, F. 134°. — *5,7-Dibromisatin-O-methyläther*, F. 158°. — *5,7-Dimethylisatin-O-methyläther*, F. 137°. — *Isatoidmonomethyläther* („*Methylisatoid*“), C₁₇H₁₂O₄N₂, F. ca. 226°. — *Isatoidmonoäthyläther* („*Äthylisatoid*“), C₁₈H₁₄O₄N₂, F. ca. 228°. — *Isatoidmonopropyläther*, C₁₉H₁₆O₄N₂, F. ca. 189°. — *s. Dimethylisatoidmonomethyläther*, C₁₉H₁₆O₄N₂, F. ca. 235°. — *s. Tetramethylisatoidmonomethyläther*, C₂₁H₂₀O₄N₂, F. ca. 245°. — *s. Dichlorisatoidmonomethyläther*, C₁₇H₁₀O₄N₂Cl₂, F. ca. 239°. — *s. Dibromisatoidmonomethyläther*, C₁₇H₁₀O₄N₂Br₂, F. ca. 246°. — „Methyl- u. Äthylisatoid“ lassen sich durch den F. nicht voneinander unterscheiden. Bestst. der Mol.-Geww. in Eg. führen zu den Formeln C₁₇H₁₂O₄N₂, bzw. C₁₈H₁₄O₄N₂. Die früheren Bestst. von HELLER u. von STECHOW sind also falsch. Durch Lösen der Isatin-O-alkyläther in Eg. u. nachfolgendes Eindunsten findet man den für Halbverseifung berechneten Gewichtsverlust. — *Isatindianil*, C₂₀H₁₅N₃ (VII). Durch Erhitzen von 1 Mol. Isatin-O-methyläther mit überschüssigem Anilin und Bzl. auf dem Wasserbade erhält man meist als Nebenprod. schwer zu entfernendes Monoanil. Kocht man dagegen 1 Mol. Lactimäther in Bzl. mit reichlich 2 Mol. Anilin $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade und ersetzt das Bzl. allmählich durch A., so fällt beim Erkalten fast reines Dianil aus. F. 210°. In alkoh. Kali rotviolett l. Das aus A. durch Ag-Acetat gefällte Ag-Salz ist violett. — *Isatin- α -benzylloxim* (VIII). Aus α -Benzylhydroxylamin u. Isatinlactimidäther in Bzl. Gelbe Kristalle aus A., F. 128°. Bildet wie HELLERS *Isatin- α -äthylloxim* blaue Alkalisalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3180–94. 14/10. [28/8.] 1922.) RICHTER.

Frank Lee Pyman und Laurence Barnett Timmis, *Einige Arylazoglyoxaline*. (Vgl. PYMAN und RAVALD, Journ. Chem. Soc. London 117. 1426; C. 1921. I. 448.) Glyoxalin wurde mit den Diazosalzen von *o-Anisidin*, *p-Phenetidin* und *Sulfanilsäure* gekuppelt. Die Prodd. verhielten sich bei der Red. mit SnCl₂ u. HCl ähnlich den früher beschriebenen. — 2-Amino-4-p-aminophenylglyoxalinchlorhydrat reagiert in W. mit nur 1 Mol. NaNO₂ auch bei Anwendung eines Überschusses. Einw. von β -Naphtholnatrium und NaOH bewirken die B. der gleichen Ndd. Ein analoges Verh. zeigt 2-Aminoglyoxalin (FARGHER und PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 115. 217; C. 1919. III. 570), so daß B. einer Isonitrosoverb. angenommen wird. 2-Amino-4-p-aminophenylglyoxalin kuppelt mit Benzol- und β -Naphtholdiazoniumchlorid zu nicht krystallisierenden Prodd. 2-Benzolazoglyoxalin, 2-p-Sulfo-

benzolzoglyoxalin und 2-p-Sulfobenzolzoglyoxalin-4,5-dicarbonsäure (FARGHER und PYMAN, l. c.) färben Wolle bräunlichgelb. Die Farbe verblaßt im Sonnenlicht rasch und ist waschunbeständig. Nachchromieren macht lichtbeständig und wascht. o-Methoxybenzolzoglyoxalin färbt Wolle leuchtender gelb als die anderen Verbb. — *p*-Sulfobenzolzoglyoxalin (vgl. BURIAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 696; C. 1904. I. 1560). Ausbeute 52%, aus W. goldgelbe Blättchen, verkohlen über 300°, l. in 30 Teilen sd. W., wl. in k. In konz. H₂SO₄ goldgelb l., fällt beim Verdünnen unverändert aus. Gibt bei der Red. 2-Aminoglyoxalinhydrochlorid. Ausbeute 43%. — 2-o-Methoxybenzolzoglyoxalin, C₁₀H₁₀ON₄ (I), aus o-Anisidin nach Diazotieren und Glyoxalin. Ausbeute 10%. Orange Prismen, aus A. F. 161° (korr.) zu roter Fl. Unl. in W., sl. in h., unl. in k. W., ll. in A., wl. in Aceton und Ä. In verd. Mineralsäuren ll., l. in NaOH, unl. in Na₂CO₃-Lsg. und NH₃. Red. mit SnCl₂ und sd. HCl liefert 2,4'-Diamino-4-m-methoxyphenylglyoxalin, Chlorhydrat, C₁₀H₁₂ON₄, 2HCl (II), seidenglänzende Nadeln, F. 268° (korr.) und Zers. Ausbeute 76%. Ll.

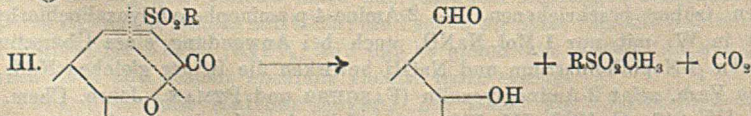
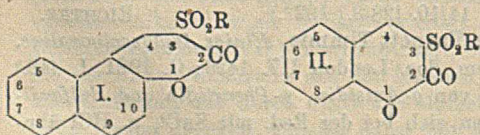


in W., mit NH₃ gelatinöser Nd., l. in überschüssigem NH₃. — *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 202° (korr.). — *Sulfat*, wl. glitzende Nadeln. — Mit Diazobenzol-p-sulfosäure u. Na₂CO₃ intensiv rote Lsg. Mit NaNO₂ und HCl gelbe Lsg. Daraus mit β-Naphtholnatrium in W. oder NaOH violettes Harz. — 2-p-Athoxybenzolzoglyoxalin, C₁₁H₁₂ON₄, aus A. braunrote Platten, F. 216° (korr.) zu roter Fl. Ausbeute 64%. Unl. in W., wl. in A. und verd. Mineralsäuren, l. in NaOH, unl. in Na₂CO₃-Lsg. und NH₃. Mit H₂SO₄ intensiv dunkelrote Lsg. Red. mit SnCl₂ und sd. HCl ergab *p*-Phenetidin und 26% 2-Aminoglyoxalin. (Journ. Soc. Dyers Colourists **38**. 269—72. Nov. 1922. [27/10.] Manchester, Univ.)

BENARY.

Julius Tröger und Richard Dunkel, *Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphtho-α-pyronen, Oxynaphtho-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen*. Im Anschluß an die Unters. von TRÖGER und BOLTE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **103**. 163; C. 1922. I. 1237) über die Anwendung der PERKINSchen Synthese auf Arylsulfonessigsäure haben Vf. letztere weiter mit einigen Oxyaldehyden des Naphthalins u. den 3 Trioxybenzaldehyden zu Arylsulfonderiv. des Naphtho-α-pyrons (I), bezw. Cumarins (II), kondensiert. Es sind lebhaft gelb gefärbte, meist fluoreszierende Verbb., allerdings nicht in alkal. Lsg. Während die früher (l. c.) beschriebenen Arylsulfoncumarine, bezw. -oxycumarine bei der alkal. Spaltung Styrolderiv. lieferten, erhielten Vf. aus den Arylsulfonoxynaphthopyronen nach Schema III. die angewandten Aldehyde zurück, an Stelle der Arylsulfonessigsäure jedoch unter Abspaltung von CO₂ das entsprechende Arylmethylsulfon als zweites Spaltprod. Bei den Arylsulfondioxyumarinen war die Spaltung bisher ergebnislos.

Versuche. Die Arylsulfonessigsäuren wurden nach GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 833), die Aldehyde nach GATTERMANNs HCN-Methode (LIEBIGs Ann. **357**.



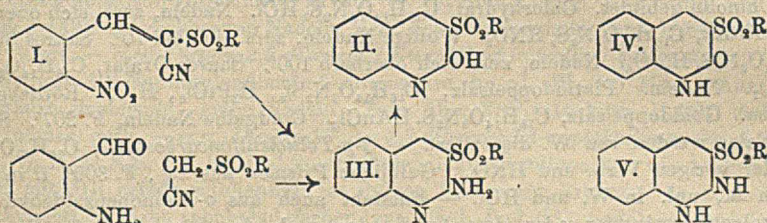
314; C. 1908. I. 353) dargestellt. — 3-Benzolsulfonnaphtho-α-pyron, C₁₉H₁₂O₄S. Hier wie bei den folgenden Synthesen werden äquivalente Mengen Aldehyd und

Arylsulfonessigsäure ($\frac{1}{2}$ davon als Na-Salz) mit Essigsäureanhydrid kondensiert, in diesem Falle 1,5 g β -Naphthaldehyd, 1,33 g Benzolsulfonessigsäure, 0,74 g Na-Salz, 5 ccm Essigsäureanhydrid. Nach kurzem Erwärmen wird ein gelbroter Kristallbrei erhalten. Hellgelbe Prismen aus Anilin + CH_3OH , F. 258°, wl. in A., Eg., Aceton, ll. in Anilin. Die Lsgg., außer in Anilin, sind gelb und fluorescieren blau. — *3-p-Toluolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Mit p-Toluolsulfonessigsäure. Hellgelbe Prismen aus Anilin + A., F. 275°. — *3-p-Chlorbenzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{ClS}$. Aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure. Gelbe Prismen aus Anilin + A., F. 285°. — Zur Aufspaltung dieser Pyrone werden 2 g mit 30 ccm 30%ig. KOH auf dem Wasserbad erhitzt, das entstehende rotgelbe Öl geht mit mehr Lauge in Lsg., mit HCl wird bei allen drei Pyronen β -Oxynaphthaldehyd, F. 81°, ausgefällt. Wird vor dem Ansäuern ausgeäthert, so wird das andere Spaltprod., das entsprechende Methylsulfon, erhalten, z. B. aus Benzolsulfonaphthopyron das bei 88° schm. *Methylphenylsulfon*, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$. — *7-Acetoxy-3-benzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$. Aus 2,6-Dioxynaphthaldehyd, der aus dem nach EMMERT (LIEBIGS Ann. 241. 369) erhaltenen 2,6-Dioxynaphthalin dargestellt wurde. Gelbe Blättchen aus Eg., F. 246°, l. in Eg., Aceton, viel A. mit blauer Fluorescenz. — *7-Oxy-3-benzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$. Durch Verseifen der Acetylverb. mit 50%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad und Abblasen der Essigsäure. Gelbe Prismen aus Eg., die bei 265° noch nicht schm., wie auch die beiden folgenden Verb. Die Lsgg. sind gelb, aber fluorescieren kaum. In Alkali mit rotgelber Farbe löslich. — *7-Acetoxy-3-p-toluolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$. Gelbe Prismen aus Eg., wl. in A., Aceton mit blauer Fluorescenz. — *7-Oxy-3-p-toluolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Gelbe Nadeln aus Anilin-A., l. in Eg., Aceton, A. mit gelber Farbe und sehr schwacher Fluorescenz, l. in Alkali. — *7-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{ClS}$. Eigelbe mikrokristallin. M., F. ca. 274°, wl. in A., Eg. mit blauer Fluorescenz. — *7-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{ClS}$. Gelbe hochschm. Nadeln aus Anilin + A., l. in Aceton, Eg., A., ferner in Alkali mit orangeroter Farbe. — *6-Acetoxy-3-benzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$. Aus 2,7-Dioxynaphthaldehyd. Gelbe hochschm. Blättchen aus Eg., deren Lsgg. blau fluorescieren. — *6-Oxy-3-benzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{S}$. Gelbe hochschm. Prismen aus Eg., deren Lsgg. nicht fluorescieren. In KOH mit orangeroter Farbe l. — *6-Acetoxy-3-p-toluolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$. Gelbe hochschm. Prismen aus Eg., deren Lsgg. blau fluorescieren. — *6-Oxy-3-p-toluolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Gelbe hochschm. Blättchen aus Eg., deren gelbe Lsgg. nicht fluorescieren. Lsg. in Alkali orangerot. — *6-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{ClS}$. Eigelbe hochschm. Prismen aus Eg., deren Lsgg. blau fluorescieren. — *6-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonaphtho- α -pyron*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{ClS}$. Eigelbe hochschm. Prismen aus Anilin. — Werden die orangeroten Lsgg., die diese Pyrone mit Alkali geben, auf dem Wasserbade erhitzt bis zu brauner Färbung und dann ausgeäthert, so liefert der Ä.-Rückstand, aus W. umkristallisiert, die betreffenden *Methylsulfone*, z. B. das bei 88° schm. *Methylphenylsulfon* und das bei 85° schm. *p-Tolylmethylsulfon*. Durch Ansäuern der alkal. Lsgg. werden die angewandten Aldehyde zurück erhalten. Der *2,7-Dioxynaphthaldehyd* schm. übrigens bei 159°, nicht bei 210–215° (GATTERMANN). — *3-Benzolsulfon-7,8-diacetoxycumarin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}$. Aus Pyrogallolaldehyd. Nadelchen aus Eg., F. 183°, ll. in A., Eg., Bzl., Aceton, wl. in W. mit blauer Fluorescenz. Färbt die Haut braun. — *3-Benzolsulfon-7,8-diooxycumarin* (*3-Benzolsulfondaphnetin*), $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$, H_2O . Gelbliche Nadeln aus starker Essigsäure, F. 255°, deren Lsgg. in Essigsäure, h. W., CH_3OH blau fluorescieren. Die alkal. Lsg. ist rot. Im Gegensatz zu Daphnetin selbst riecht die Verb. nicht nach Cumarin, ihre wss. Lsg. wird von FeCl_3 nicht gefärbt, jedoch färbt sie wie Daphnetin die Haut braun. — *3-p-Toluolsulfon-7,8-diacetoxycumarin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}$. Nadeln

aus Eg., F. 234°, deren gelbe Lsgg. blau fluorescieren. — *3-p-Toluolsulfon-7,8-dioxy-cumarin*, $C_{16}H_{12}O_6S$, H_2O . Gelbe Nadeln aus starker Essigsäure, F. 258°, l. in h. W., A., Eg. mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz. Die alkal. Lsg. ist tiefrot. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-diacetoxycumarin*, $C_{19}H_{13}O_6ClS$. Nadeln aus Eg., F. 223°. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-dioxy-cumarin*, $C_{15}H_9O_6ClS$. Gelbliche Nadeln aus 80%ig. Essigsäure, F. 268° (Zers.), in Farbe und Fluorescenz der Lsgg. den vorigen Verbb. gleich. — *3-Benzolsulfon-6,7-diacetoxycumarin* $C_{19}H_{14}O_6S$. Aus Oxyhydrochinonaldehyd. Nadeln aus Eg., F. 252°. — *3-Benzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin* (*3-Benzolsulfonäsculetin*), $C_{15}H_{10}O_6S$. Gelblichweiße hochschm. Nadeln aus CH_3OH , deren gelbe Lsgg. in Essigsäure, CH_3OH , h. W. fluorescieren. Lsg. in KOH ist kirschrot, wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *3-p-Toluolsulfon-6,7-diacetoxycumarin*, $C_{20}H_{16}O_6S$. Nadeln aus Eg., F. 228°, l. in h. W., A., Eg. mit blauer Fluorescenz. — *3-p-Toluolsulfon-6,7-dioxy-cumarin*, $C_{16}H_{12}O_6S$. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 278° (Zers.), l. in h. W., A., Eg. mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz. Lsg. in Alkali ist kirschrot, wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-diacetoxycumarin*, $C_{19}H_{13}O_6ClS$. Nadeln aus Eg., F. 221°, deren gelbe Lsgg. in Eg., A., Aceton blau fluorescieren. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-dioxy-cumarin*, $C_{15}H_9O_6ClS$. Weißgelbe hochschm. Nadeln aus Eg., deren Lsgg. blau fluorescieren. Die alkal. Lsg. ist tiefrot. — *3-Benzolsulfon-5,7-diacetoxycumarin*, $C_{19}H_{14}O_6S$. Aus Phloroglucinaldehyd. Nadeln aus Eg., F. 191°, deren Lsgg. fast nicht fluorescieren. — *3-Benzolsulfon-5,7-dioxy-cumarin*, $C_{15}H_{10}O_6S$. Gelblichbraune hochschm. Nadeln aus CH_3OH , l. in Essigsäure und h. W. ohne Fluorescenz. Die alkal. Lsg. ist gelbrot, die wss. Lsg. wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt. — *3-p-Toluolsulfon-5,7-diacetoxycumarin*, $C_{20}H_{16}O_6S$. Nadeln aus Eg., F. 213°, deren Lsgg. in W. und Essigsäure nicht fluorescieren. — *3-p-Toluolsulfon-5,7-dioxy-cumarin*, $C_{16}H_{12}O_6S$. Weißgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 258–260° (Zers.), verhält sich wie die Benzolverb. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diacetoxycumarin*, $C_{19}H_{13}O_6ClS$. Nadeln aus Eg., F. 211°. — *3-p-Chlorbenzol-5,7-dioxy-cumarin*, $C_{15}H_9O_6ClS$. Gelblichweiße hochschm. Nadeln aus CH_3OH . — Zwecks Aufspaltung dieser Cumarinderivv. wurden sie wegen der Empfindlichkeit der Trioxybenzaldehyde gegen Alkali zuvor äthylirt, und zwar mit molekularen Mengen C_2H_5ONa und C_2H_5J in sd. absol. A. Nach Eindampfen wurde der Rückstand mit verd. NaOH gewaschen und aus Eg. umkrystallisiert. *3-Benzolsulfon-5,7-diäthoxy-cumarin*, $C_{19}H_{18}O_6S$. Gelblichweiße Blättchen, F. 187°, deren Lsgg. blau fluorescieren. In starkem Alkali nach längerem Erhitzen l. — *3-p-Toluolsulfon-5,7-diäthoxy-cumarin*, $C_{20}H_{20}O_6S$. Weißgelbe Prismen, F. 227°, deren Lsgg. in Eg., A., Aceton blau und rot fluorescieren. — *3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diäthoxy-cumarin*, $C_{19}H_{17}O_6ClS$. Weißgelbe Nadeln, F. 226°, verhält sich wie die vorigen Verbb. — Zur Aufspaltung dieser Verbb. erwies sich das Verf. von BIILMANN (LIEBIGS Ann. 388. 259; C. 1912. I. 1774) wegen ihrer Schwerlöslichkeit in A. nicht anwendbar. Durch längeres Erhitzen mit 20%ig. KOH und Ansäuern wurde in sehr kleiner Menge ein krystallisiertes, angenehm riechendes Prod. erhalten, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. Methylsulfone wurden hier nicht erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 311–34. Dez. 5.8.] 1922. Braunschweig, Pharm.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. LINDENBAUM.

Julius Tröger und Paul Köppen-Kastrop, *Synthesen von α - und β -substituierten Chinolinen*. Vf. wollten die Kondensationsprodd. von Arylsulfonacetonitrilen mit o-Nitrobenzaldehyd, die α -Arylsulfon-o-nitrosimideurenenitrile (I) durch Verseifen der CN- und Red. der NO_2 -Gruppe in β -Arylsulfoncarboxystyrile (II) überführen, was jedoch nicht gelang. Dagegen erhielten sie durch geeignete Red. von I. ohne weiteres α -Amino- β -arylsulfonchinoline (III.), zu deren sie auch direkt durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Arylsulfonacetonitrilen gelangten, in Analogie mit PSCHORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1297; C. 98. II. 213). Die

NH₂-Gruppe in den Verb. der Formel III. ist nicht diazotierbar, sondern wird durch HNO₂ glatt in OH verwandelt unter B. von β -Arylsulfoncarbostyrylen (II), was an das Verh. aliph. Amine erinnert. Andererseits wird aber durch den Eintritt der NH₂-Gruppe der bas. Charakter des β -Arylsulfonchinolins keineswegs vermehrt, die Verb. sind äußerst schwache Basen, die NH₂-Gruppe ist nicht alkylierbar, auch lassen sich keine Jodmethylate erhalten. Letzteres wäre verständlich bei Annahme der tautomeren Formel V., aber diese sollte doch alkylierbar sein. — Die Carbostyryle (II) werden auch durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Arylsulfonessigsäuren, deren Estern oder Amiden erhalten, so daß an ihrer Konst. nicht zu zweifeln ist. Sie geben unter bestimmten Bedingungen Alkalisalze, sind aber in wss. Alkali nicht l., was für die tautomere Formel IV. sprechen würde. Andererseits läßt sich die OH-Gruppe mit PCl₅ durch Cl ersetzen, in einem Falle konnte aber auch ein Dichlorprod. festgestellt werden. Ihr bas. Charakter ist ganz verloren gegangen infolge der beiden elektronegativen Gruppen OH und RSO₂. — Das Cl-Atom in den α -Chlor- β -arylsulfonchinolinen ist in seinem Verh. halb aliph. und halb aromat., es ist austauschbar gegen OC₂H₅, SH u. RSO₂, nicht aber gegen SO₃Na wie das des Chlorchinolins (vgl. BESTHORN und GEISELBRECHT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1017; C. 1920. III. 142).



Versuche. α -Benzolsulfon-o-nitrozimtsäurenitril, C₁₅H₁₀O₄N₂S. Aus äquivalenten Mengen Benzolsulfonacetnitril und o-Nitrobenzaldehyd mit einigen Tropfen Pyridin in A. Nach eintägigem Stehen wird längere Zeit erwärmt. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 149°, sll. in Eg., l. in A., unl. in W. — α -Amino- β -benzolsulfonchinolin, C₁₅H₁₂O₂N₂S. Durch Red. der vorigen Verb. mit 3 Mol. SnCl₂ und 6 Mol. HCl in alkoh. Lsg. und Entzinnen mit (NH₄)₂S. Nadeln aus A., F. 205°, gibt bei der Dest. mit Zinkstaub Chinolin. — Direkt wird die Verb. erhalten aus 4,5 Benzolsulfonacetnitril, 3 g o-Aminobenzaldehyd, 1 ccm 7,5%ig. NaOH in 75 ccm A. (Wasserbad, 3 Std.), F. 206°. Chlorhydrat, C₁₅H₁₂O₂N₂S·HCl. Wollige Nadeln, welche sich oberhalb 100° zers. Nitrat, C₁₅H₁₂O₂N₂S·HNO₃. Nadeln, die sich bei 70° zers. Saures Sulfat, C₁₅H₁₂O₂N₂S·H₂SO₄. Gelblichweiße Nadeln, zers. sich oberhalb 105°. Saures Oxalat, C₁₅H₁₂O₂N₂S·(COOH)₂. Aus den Komponenten in A. Nadeln. Perchlorat, C₁₅H₁₂O₂N₂S·HClO₄. Nadeln. Platindoppelsalz, (C₁₅H₁₂O₂N₂S)₂·H₂PtCl₆·H₂O. Rötlichgelbe Nadeln. Golddoppelsalz, C₁₅H₁₂O₂N₂S·HAuCl₄. Goldgelbe Nadeln, F. 200°. Sämtliche Salze werden von W. hydrolysiert. — β -Benzolsulfoncarbostyryl, C₁₅H₁₁O₂NS. Aus der Aminobase mit Nitrit in Eg. auf dem Wasserbade. Prismen aus Eg., F. 312°, unl. in W., wl. in A., l. in Eg., unl. in verd., l. in konz. Alkali und C₂H₅ONa-Lsg. Na-Salz, C₁₅H₁₀O₂NSNa. Fällt aus w. absol. alkoh. C₂H₅ONa-Lsg. beim Erkalten aus. — Die Verb. wird auch durch Erhitzen äquivalenter Mengen o-Aminobenzaldehyd und Benzolsulfonessigsäureäthylester im Rohr (170°, 2–3 Stdn.) erhalten. Der in A. schwer l. Teil wird aus Eg. umkristallisiert u. in gelblichweißen Nadeln, F. 312°, erhalten. — Der Benzolsulfonessigsäureester kann auch durch Benzolsulfonacetamid ersetzt werden (150–160°, 3 Stdn.), wobei NH₃ abgespalten wird. — α -Chlor- β -benzolsulfonchinolin, C₁₅H₁₀O₂NCIS. Aus der vorigen Verb. mit PCl₅ und etwas POCl₃ im Rohr bei 160° oder ohne Druck im

Ölbäd. Mit W. behandelt u. aus A. umkrystallisiert, Krystalle, F. 150°, zl. in A. — *β*-Benzolsulfoncarbostyryl-äthyläther, $C_{17}H_{15}O_3NS$. Aus der vorigen Verb. und absol. alkohol. C_2H_5ONa -Lsg. im Rohr bei 100°. Aus A. gelbliche Prismen, F. 190°, ll. in A. Entsteht auch aus dem Na-Salz des Carbostyryls mit C_2H_5J in absol. A. im Rohr (Wasserbad, 4–5 Stdn.). — *α,β*-Dibenzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{15}O_4NS_2$. Aus der Cl-Verb. und benzolsulfinsaurem Na in A. (Rohr, sd. Wasserbad, einige Tage). Der A. wird verdampft, der Rückstand mit W. behandelt. Gelblichweiße Nadeln aus A. F. 204°. Durch Schm. mit KOH wird *β*-Benzolsulfoncarbostyryl zurückerhalten, die Arylsulfongruppe in *α* ist also lockerer gebunden. — *β*-Benzolsulfonthiocarbostyryl, $C_{15}H_{11}O_2NS_2$. Aus der Cl-Verb. mit alkoh. KSH-Lsg. im Rohr (Wasserbad, 1 Tag). Gelbliche Nadeln aus A., F. 241°, wl. in A., ll. in verd. Alkali. *Methyläther*, $C_{16}H_{13}O_2NS_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 175°. — *α-p*-Toluolsulfon-*o*-nitrozimtsäurenitril, $C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Wird wie die entsprechende Benzolverb. unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonacetonitril dargestellt. Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 152°, ll. in Eg., l. in A., unl. in W. — *α*-Amino-*β-p*-toluolsulfonchinolin, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Durch Red. der vorigen Verb. oder besser aus *o*-Aminobenzaldehyd und *p*-Toluolsulfonacetonitril, wie bei der Benzolverb. beschrieben. Gelbliche Prismen aus Essigsäure, F. 214°, unl. in W., wl. in A., ll. in Eg. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Chinolin gebildet. Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}O_2N_2S \cdot HCl$. Nadeln, zers. sich oberhalb 100°. Nitrat, $C_{16}H_{14}O_2N_2S \cdot HNO_3$. Wollige Nadeln, zers. sich bei 70°. Saures Sulfat, $C_{16}H_{14}O_2N_2S \cdot H_2SO_4$. Nadeln, zers. sich oberhalb 100°. Saures Oxalat, $C_{16}H_{14}O_2N_2S \cdot (CO_2H)_2$. Nadeln. Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}O_2N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$. Rötlichgelbe Prismen. Golddoppelsalz, $C_{16}H_{14}O_2N_2S \cdot HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln, F. 207°. Sämtliche Salze werden von W. dissoziiert. — *β-p*-Toluolsulfoncarbostyryl, $C_{16}H_{13}O_2NS$. Aus der vorigen Verb. und HNO_2 . Gelbliche Prismen aus Eg., F. 300°, l. in Eg., swl. in A., unl. in W. und HCl. — Entsteht auch aus *o*-Aminobenzaldehyd und *p*-Toluolsulfonessigester oder dem Amid oder auch der Säure selbst. Na-Salz, $C_{16}H_{12}O_2NSNa$. Gelblichweiße M. *Äthyläther*, $C_{18}N_{17}O_2NS$. Gelblichweißes Krystallpulver, F. 207–207,5°. Läßt sich nur aus der folgenden Cl-Verb., nicht aus dem Carbostyryl erhalten. — *α*-Chlor-*β-p*-toluolsulfonchinolin, $C_{16}H_{12}O_2NClS$. Aus dem Carbostyryl mit wenig mehr als 1 Mol. PCl_5 und etwas $POCl_3$ ohne Druck, $POCl_3$ verdampft. Nadeln aus A., F. 178–179°. — Mit großem Überschuß an PCl_5 wurde ein *Dichlorprod.*, $C_{16}H_{11}O_2NCl_2S$, F. 132°, erhalten, dessen Konst. noch zweifelhaft ist; es handelt sich jedoch nicht um ein HCl-Additionsprod. — *α-p*-Chlorbenzolsulfon-*o*-nitrozimtsäurenitril, $C_{15}H_9O_4N_2ClS$. Dargestellt mit Hilfe von *p*-Chlorbenzolsulfonacetonitril. Wollige Nadeln aus A., F. 158°, ll. in Eg., l. in A., unl. in W. — *α*-Amino-*β-p*-chlorbenzolsulfonchinolin, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClS$. Durch Red. der vorigen Verb. oder aus *o*-Aminobenzaldehyd und *p*-Chlorbenzolsulfonacetonitril. Gelbe Prismen, F. 205°. Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClS \cdot HCl$. Wollige Nadeln. Nitrat, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClS \cdot HNO_3$. Wollige Nadeln. Saures Sulfat, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClS \cdot H_2SO_4$. Nadeln. Saures Oxalat, $C_{15}H_{11}O_2N_2ClS \cdot (CO_2H)_2$. Nadeln. Die Salze werden von W. dissoziiert. — *β-p*-Chlorbenzolsulfoncarbostyryl, $C_{16}H_{10}O_2NClS$. Aus der vorigen Verb. mit HNO_2 oder aus *α*-Aminobenzaldehyd und *p*-Chlorbenzolsulfonessigester. Gelbe Prismen aus Eg., F. 287°, wl. in A., l. in Eg. Na-Salz, $C_{15}H_9O_2NClSNa$. Gelblichweißes amorphes Pulver. *Äthyläther*, $C_{17}H_{14}O_2NClS$. Aus der folgenden Cl-Verb. Nadeln aus A., F. 173°. — *α*-Chlor-*β-p*-chlorbenzolsulfonchinolin, $C_{15}H_9O_2NCl_2S$. Aus der vorigen Verb. mit wenig mehr als 1 Mol. PCl_5 und etwas $POCl_3$ (Rückfluß, 2 Stdn.). $POCl_3$ verdampft. Nadeln aus A., F. 170°. — *β-p*-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyryl, $C_{15}H_{10}O_2NClS_2$. Gelbes amorphes Prod., ll. in A., l. in verd. Alkali. *Methyläther*, $C_{16}H_{12}O_2NClS_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 194°, wl. in A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 335–67. Dez. [6/8.] 1922. Braunschweig, Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

Sikhibhushan Dutt und Nirmal Kumar Sen, *Farben abgeleitet vom α,α' -Dicyandibenzylidiketon*. α,α' -Dicyandibenzylidiketon, $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5CH(CN)CO\cdot COCH(CN)C_6H_5$. Durch Zufügen von Na zu einer Mischung von Benzylecyanid und Oxalsäurediäthylester, wobei die erst langsame Rk. bald schneller und die M. viscos wurde. Glänzend gelbe Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 132°. Bei derselben Darstellungsweise in Ggw. von $NaOC_2H_5$ erhielt VOLHARD (LIEBIGS Ann. 282. 4. [1894]) eine Verb., F. 272°, olivgrüne Nadeln, der er ebenfalls obige Konst. beilegte. — Das Diketon kondensiert sich mit o-Diaminen in berechneter Menge meist in Eg. zu Azinen, deren färber. Eigenschaften auf Wolle im sauren Bad ermittelt wurden. — α,α' -Dicyan-2,3-dibenzyl-5,6-dihydropyrazin, $C_{20}H_{16}N_4$, mit Äthylendiaminhydrochlorid in sd. W. Schwachgelbe Nadeln aus verd. A., F. 155°. — α,α' -Dicyan-2,3-dibenzylchinoxalin, $C_{24}H_{16}N_4$, mit o-Phenylendiamin, aus 40%ig. Essigsäure glänzende, gelbe Nadeln, F. 227°, in konz. H_2SO_4 blutrot l., färbt hellgelb. — α,α' -Dicyan-2,3-dibenzyl-8-methylchinoxalin, $C_{25}H_{18}N_4$, aus 2,3-Toluyldiamin, aus verd. Essigsäure orangerote Nadeln, Zers. über 250°. In konz. H_2SO_4 violett l., färbt orangerot. — α,α' -Dicyan-2,3-dibenzyl-1,4-naphthochinoxalin, $C_{28}H_{18}N_4$, mit 1,2-Naphthylendiamin; aus verd. Essigsäure hellorangerote Nadeln, F. 230°. In konz. H_2SO_4 violett l., färbt orangegelb. — α,α' -Dicyan-7-amino-2,3-dibenzylchinoxalin, $C_{24}H_{17}N_5$, mit 1,2,4-Triaminobenzolhydrochlorid in sd. W. (1/2 Stde.). Aus h. Pyridin mit verd. Aceton gefällt, gelblichbraune Nadeln, Zers. beim Erhitzen, in konz. H_2SO_4 violett l., färbt violett. — α,α' -Dicyan-2,3-dibenzyl-1,4-naphthochinoxalin-7-sulfonsäure, $C_{28}H_{18}O_6N_4S$, mit 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfonsäure in sd. W. (15 Min.). Aus verd. Essigsäure strahlende, gelbe Nadeln, Zers. über 270°. In konz. H_2SO_4 violett l., färbt intensiv gelb. — α,α' -Dicyan-10-oxy-2,3-dibenzyl-1,4-naphthochinoxalin-8-sulfonsäure, $C_{28}H_{18}O_4N_4S$, mit 8-Oxy-1,2-naphthylendiamin-6-sulfonsäure wie vorher. Aus NaOH mit HCl gefällt gelblichbraunes Pulver, Zers. beim Erhitzen. In konz. H_2SO_4 rötlichviolett l., färbt schokoladefarben aus alkal. Bad (2% Soda). — α,α' -Dicyan-1-phenyl-2,3-dibenzylchinoxalinumchlorid, $C_{30}H_{21}N_4Cl$, mit 2-Aminodiphenylaminhydrochlorid in h. Eg. + HCl. Gelbe Nadeln, Zers. beim Erhitzen, in konz. H_2SO_4 orangegelb l., färbt hellgelb. — α,α' -Dicyan-1-phenyl-2,3-dibenzyl-naphthochinoxalinumchlorid, $C_{34}H_{23}N_4Cl$, aus Phenyl-1-amino- β -naphthylamin. Orangegelbe Nadeln, Zers. beim Erhitzen, in konz. H_2SO_4 orangerot l., färbt orangefarben. — α,α' -Dicyan-1- α -naphthyl-2,3-dibenzylchinoxalinumchlorid, $C_{34}H_{23}N_4Cl$, mit 2-Aminophenyl- α -naphthylamin, aus Eg. rote mkr. Nadeln, in konz. H_2SO_4 violettrot l., färbt hellrot. — α,α' -Dicyan-1-p-tolyl-2,3-dibenzyl-6-methylchinoxalin, $C_{32}H_{24}N_4$, mit 2-Amino-p-tolylaminhydrochlorid. Aus Essigsäure braune Nadeln, in H_2SO_4 orangebraun l., färbt braun. — α,α' -Dicyan-6-anilino-1-phenyl-2,3-dibenzylchinoxalinumchlorid, $C_{36}H_{28}N_4Cl$, mit 2-Amino-4-anilinodiphenylamin in Ggw. von Eg. und konz. HCl. Mkr. bläulichgrüne Nadeln, Zers. beim Erhitzen, in konz. H_2SO_4 grün l., färbt schön flaschengrün. (Journ. Chem. Soc. London 121. 2663—67. Dez. [22/5.] 1922. Dacca [Bengalen], Univ.)

BEHRLE.

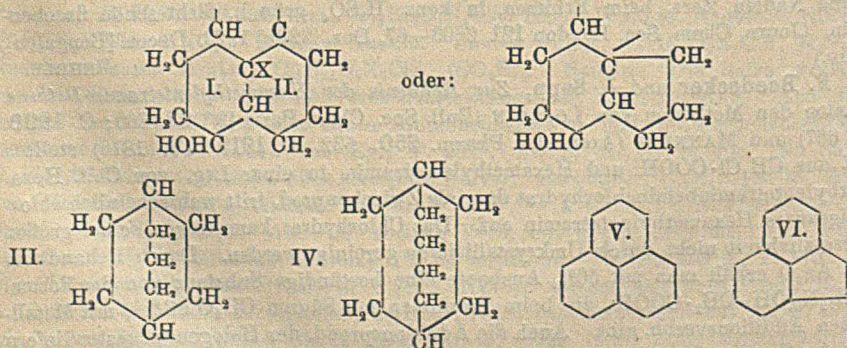
F. Boedecker und J. Sepp, *Zur Kenntnis des Hexamethylentetramin-Betains*. Analog den Methoden von LOCQUIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 660; C. 1900. II. 667) und MANNICH (Arch. der Pharm. 250. 532. C. 1912. IV. 1816) stellten Vf. aus $CH_2Cl\cdot COOH$ und Hexamethylentetramin in einer Lsg. von Chlf. Hexamethylentetraminbetainchlorhydrat dar; als Zwischenprod. tritt wahrscheinlich chlor-essigsäures Hexamethylentetramin auf. Das Chlorhydrat kann wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Durch Behandlung mit Ag_2O erhält man mit 50% Ausbeute eine beständige Substanz von der Formel $C_6H_{12}N_4(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, die beim Erwärmen mit Säuren CH_2O bildet, mit Metallsalzen Additionsverb. gibt. Auch die Additionsprodd. der Halogenessigester liefern mit Ag_2O unter Verseifung der Estergruppe das freie Betain. Die Metallhalogenid-

additionsverb. erhält man in fast quantitativer Ausbeute unter esothermer Rk., wenn man Hexamethylentetramin auf chloressigsäure Salze in wss. Lsg. einwirken läßt. Die Alkalisalze können mit Schwermetallsalzen Komplexverb. eingehen. Wegen Dissociation der Alkalichloriddoppelverb. in wss. Lsg. kann man durch fraktionierte Krystallisation das freie Betain hieraus gewinnen. Das Hexamethylentetraminbetain, seine einfachen u. komplexen Metallhalogenidverb. zeigen im Gegensatz zum Hexamethylentetramin starke baktericide Eigenschaften.

Versuche: Hexamethylentetraminbetainchlorhydrat. Grobe Krystalle, ll. in W., wl. in Chlf., Aceton, A., Bzl. *Hexamethylentetraminbetain.* Tafelförmige Krystalle, ll. in W., wl. in Methylalkohol, A. und Pyridin. Die wss. Lsg. reagiert neutral und schmeckt süß. — *Na-Salz des Hexamethylentetraminbetainchlorhydrates,* $C_6H_{12}N_4Cl \cdot CH_2 \cdot COONa + H_2O$. Aus $CH_2Cl \cdot COOH$, Na_2CO_3 u. Hexamethylentetramin. Nach dem Einengen im Hochvakuum erhält man farblose Prismen, ll. in W., wl. in A. und Aceton. — *Cd-Salz,* $(C_6H_{12}N_4Cl \cdot CH_2COO)_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$. Aus $CH_2ClCOOH$, Soda, Hexamethylentetramin u. $CdCl_2$, farblose Prismen, wl. in W., unl. in organ. Lösungsm. — *Saures Cd-Salz,* $C_6H_{12}N_4Cl \cdot CH_2 \cdot COOH \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$. Vorstehendes Salz wird in W. suspendiert u. mit konz. HCl angesäuert. Das saure Salz scheidet sich alsbald aus. *Na-Zn-Salz,* $C_6H_{12}N_4ClCH_2 \cdot COONa \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$. Aus Na-Salz u. $ZnCl_2$, feine farblose glänzende Blättchen, zl. in W., wl. in A. und Aceton. *Hg-Salz,* $(C_6H_{12}N_4Cl \cdot CH_2 \cdot COO)_2Hg \cdot HgCl_2$. Aus $\frac{1}{6}$ n. $HgCl_2$ Lsg. u. 20%ig. Na-Salzlsg. Lanzettförmige weiße Krystalle, wl. in W. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 339—44. Dez. [23/11.] 1922. Berlin, Lab. der J. D. RIEDEL A.-G.) LANGER.

A. Windaus und W. Hückel, Anwendung der Spannungstheorie auf das Ring-system des Cholesterins. (Vgl. WINDAUS, Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 146; C. 1922. I. 505.) Die Methode von BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1356; C. 1907. II. 685) zur Erkennung der Stellung der beiden Dicarboxylgruppen in gesätt. aliph. Dicarbonsäuren, die auf deren Verh. beim Erhitzen bis 300° beruht, ist von verschiedenen Seiten zur Ermittlung der Konst. polycycl. hydroaromat. Säuren herangezogen worden, wie sie beim Abbau von *Cholesterin* u. von Gallensäuren entstehen. Daß man bei dieser Übertragung auf Widersprüche stoßen kann, zeigen Vff. am Beispiel des *Cholestanols* (I. u. II.), wo sich aus dem Verh. der Oxydationsprodd. zweier verschiedener Reaktionsgruppen bei Anwendung der BLANCschen Regel ergibt, daß das eine Mal der Ring II. ein Sechs-, das andere Mal ein Fünfring sein muß. Durch Betrachtungen am Modell suchen nun Vff. diesen Widerspruch zu lösen.

Bei den untersuchten hydroaromat. Systemen stehen die Ringe entweder in cis- oder in trans-Stellung zueinander. Als cis-Stellung wird die Lage bezeichnet, bei der die H-Atome an den beiden 1,2 C-Atomen, die die Ringe verknüpfen, in



beiden Ringen auf derselben Seite liegen. Bei trans-Stellung sind die H-Atome auf verschiedenen Seiten. Im übrigen schließen sich Vff. an die Vorstellungen von SACHSE (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 185 [1893]) u. MOHR (Journ. f. prakt. Ch. [2] 98. 315; C. 1919. III. 38) an. Die Verss. zeigten, daß bei 1,2 cis-Stellung der Ringe zueinander die an monocycl. Verbb. gewonnenen Regeln ihre Gültigkeit behalten, daß aber bei trans-Stellung der Ringe neue Verhältnisse auftreten. — Verb. zweier Fünfringe in 1,2 cis-Stellung bietet nichts Besonderes, in 1,2 trans-Stellung ist eine sehr starke Verbiegung der Valenzen nötig, um den trans-Ring zu schließen. — Verb. von Sechsring mit cis-Fünfring bietet ebenfalls nichts Besonderes, bei Verb. mit trans-Fünfring tritt unter Voraussetzung der Verlegung der gesamten Spannung des Systems in den Fünfring bei diesem eine Valenzablenkung von $38^{\circ} 56'$, für eine Valenz der 3 nicht festen C-Atome $C_3, C_4, C_5 = 6^{\circ} 29'$ ein. Eine bedeutend größere Spannung ergibt die Kombination von trans-Sechsring mit Fünfring, nämlich Gesamtspannung = $86^{\circ} 24'$, für eine Valenz der Atome $C_3-C_6 = 10^{\circ} 48'$. — trans-Siebenring am Sechsring ergibt Gesamtspannung = $2^{\circ} 02'$, für eine Valenz der Atome $C_6-C_7 = 12'$, d. h. der Cycloheptanring ist prakt. spannungsfrei. Dasselbe gilt für cis-Siebenring am Sechsring. — 2 Fünfringe in 1,3 cis-Stellung (Fall des Camphers), mäßige Spannung; dieselben in 1,3 trans-Stellung, sehr starke Spannung; Sechsring, in 1,3-Stellung cis-Fünfring, geringe Spannung; Sechsring, in 1,3-Stellung cis-Sechsring, spannungsfrei; Sechsring, in 1,3-Stellung trans-Fünfring, starke Spannung; Sechsring, in 1,3-Stellung trans-Sechsring, ziemlich starke Spannung. — Die Ringsysteme III. u. IV., die ZELINSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3799; C. 1902. I. 42) als fast spannungsfrei bezeichnete, was von MOHR (l. c., S. 352) stark angezweifelt wurde, haben Spannungen von 35 bzw. 39° , d. h. Valenzablenkungen von ca. $5-6^{\circ}$ für eine Valenz, besitzen also mäßige Spannung. — Vff. besprechen ferner tricycl. Systeme, bei denen Anordnung V. in allen Formen spannungsfrei ist, was für Anordnung VI. aber nicht mehr gilt.

Durch die Studien am Modell kommen Vff. zur Auffassung, daß der eingangs erwähnte Widerspruch bei der Unters. über die Gliederzahl des Ringes II. im Cholesterin vielleicht durch Ausnahmen von der BLANCschen Regel bedingt sein könnte. Während solche Ausnahmen bei der B. von Drei- oder Vierlingen bei komplizierten hydroaromat. Verbb. unwahrscheinlich sind, liegen die Verhältnisse bei der 1,5- oder 1,6-Stellung von C-Atomen anders. Bei Anordnung in offener Kette, d. h. freier Drehbarkeit, können sich das erste und fünfte bzw. sechste C-Atom stets bis zur n. Entfernung zweier C-Atome nähern, was aber bei gewissen trans-Stellungen von ringförmigen Modellen mit großer Starrheit nicht immer möglich sein wird. Dadurch ist der Ringschluß erschwert bzw. unmöglich, u. es sind Ausnahmen von der BLANCschen Regel wahrscheinlich. Vff. gehen im allgemeinen hierauf ein am Beispiel des Cholestans, halten aber weiteres experimentelles Material zur Klärung der Frage für notwendig. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 162—83. 13/5.* Göttingen, Univ.-Lab.)

BEHRLE.

P. A. Levene, *Hydrolyse von Hefenucleinsäure mit verdünntem Alkali bei Zimmertemperatur.* (Bedingungen von Steudel und Peiser.) (Vgl. LEVENE u. JACOBS, Journ. Biol. Chem. 25. 103; C. 1922. I. 575.) Auch unter den Bedingungen von STEUDEL und PEISER (Ztschr. f. physiol. Ch. 120. 292; C. 1922. III. 925) werden Ergebnisse erhalten, die für die Tetranucleotidauffassung des Vfs. sprechen. Eine völlige Abspaltung der *Guanylsäure* findet bei Zimmertemp. ($15-25^{\circ}$) nicht statt. (Journ. Biol. Chem. 55. 9—13. Januar 1923. [22/11. 1922.] ROCKEFELER Inst. f. med. res.)

SPIEGEL.

E. Biochemie.

I. Pflanzenchemie.

Gabriel Bertrand und **M. Rosenblatt**, *Untersuchungen über die Schwankungen in Mangangehalt der Blätter gemäß dem Alter*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 491; C. 1922. IV. 728.) Ausführliche Wiedergabe mit den Analysenzahlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 345—52. April. [25/2.] Ann. Inst. Pasteur 36. 494—501. Juni 1922. Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

Lucien Daniel, *Überpfropfungen von Sonnenblume und von Topinambur*. Vf. hat auf eine junge Topinamburpflanze, den Hypobioten, ein Sonnenblumenreis, den Mesobioten gepfropft, und als dieser angewachsen war, darauf nochmals einen Topinamburzweig, den Hyperbieten. Bei der Ernte zeigten die gepfropften Pflanzen viel stärkere Knollenb. als die unbehandelten. Was die Verteilung des *Inulin*s anbetrifft, so fand Vf. es reichlich im Hypobioten, in geringerer Menge im Hyperbieten, dagegen nicht im Mesobioten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 984—85. 20/11.* 1922.) SCHMIDT.

A. W. van der Haar, *Über das Vorkommen von d-Quercit in den Samenkernen von *Achras sapota* L.* Die Samenkernkerne enthalten beträchtliche Mengen d-Quercit, ident. mit dem der Eicheln. Die Darst. beruht darauf, daß Quercit bei Ggw. von Saponin in CH_3OH l. ist. Mit PAe. entfettetes Samenkernpulver wird k. mit CH_3OH extrahiert und die konz. Lsg. mit einigen Voll. Ä. gemischt. Der Krystallbrei wird nach einigen Tagen mit k. CH_3OH vom Sirup befreit und besteht aus Rohrzucker, wenig Saponin u. Quercit. Nach nicht zu langem Ausziehen mit 70%ig. A. wird er hieraus wiederholt umkrystallisiert. F. 233—234°. $\alpha_D^{15} = +25^\circ$ (Ventzke-Soleil), $+23,75^\circ$ (Laurent), im Mittel $+24,37^\circ$. Abweichende Angaben dieser Konstanten sind aus der Literatur zu streichen. — Das von **Bouchardat** (Journ. Pharm. et Chim. [4] 14. 347) aus Saft und Früchten isolierte angebliche Gemenge von Lactose und Saccharose bestand wahrscheinlich nur aus Quercit und Saccharose. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 784—86. 15/12. [27/10.] 1922. Utrecht.) SIELISCH.

Rudolf Rosenthal, *Zur Chemie der höheren Pilze*. (XVI. Mitteilung.) *Über Pilzlipide*. (XV. vgl. HASENÖHL und ZELLNER, Monatshefte f. Chemie 43. 21; C. 1922. III. 1059.) Die Unters. von Phytosterin und Cerebrin aus *Amanita muscaria* L. ergab nach dem Verf. von ZELLNER (Monatshefte f. Chemie 26. 727; C. 1905. II. 409) ein Phytosteringemenge (Trennung von Cerebrin durch Extraktion mit Ä.), aus dem bei wiederholtem Krystallisieren und Lösen in A. ein Stoff isoliert wurde, glänzende Nadeln, F. 164—165°, bei 159° Sintern. Es erwies sich mit dem TANRETSchen Ergosterin aus *Claviceps purpurea* (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 75; C. 1908. II. 716), sowie mit den früher von ZELLNER aus *Polyporus applanatus*, *Pholiota squarrosa* und *Hydnum imbricatum* gewonnenen Phytosterinen als identisch, ebenso mit dem aus Ergosterin sein Acetylderiv., F. 180—181°, bei 176° Sintern. Drehung in Chlf. im Mittel $-75,7^\circ$. (ZELLNER $-89,2^\circ$, TANRET -80° bzw. $-91,8^\circ$.) Ein Ergosterinpräparat aus Ergosterin von ZELLNER zeigte F. 177° (TANRET 180,5°). Die Analysen stimmen besser auf $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ als auf $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, doch sprechen gegen die H-reichere Formel andere Gründe. — Darst. einer Benzoylverb. gelang nicht. — Einw. von Br in Chlf. auf das Acetylderiv. (aus *Amanita*) gab eine amorphe M. Best. der Jodzahl nach HÜBL zeigte die Fähigkeit zur Addition von 4 Atomen J, d. h. Ggw. von 2 Doppelbindungen, in dem Phytosterin. — Das Cerebrin aus *Amanita*, in Ä. ungel. (vgl. oben) wurde durch Kochen mit Tierkohle gereinigt, dann aus A. + Bzl., zuletzt A. umgel. Weißes, körniges Pulver, u. Mk. Sphärokrystalle, F. 135—136,5°, ähnlich den der tierischen Cerebrogalaktoside, in CH_3OH , A., A. + Bzl., Ä., Essigester, Chlf. l. Aus den Lsgg. meist in amorphen

Gallerten. Reagiert neutral. Gegen verd. Säuren, selbst konz. H_2SO_4 resistent. Quillt in W. auf, bei längerem Kochen hühnereiweißähnliche Flocken. MILLONsche Rk. negativ, RASPAILsche (Rohrzucker + konz. H_2SO_4) positiv. Orcinrk. negativ, was auf Fehlen der Zuckerkomponente hinweist, falls nicht bei der Darst. Verseifung erfolgt ist. Zus. C 73,44%, H 12,85%, N 2,52%. Das Cerebrin ist vermutlich identisch mit dem von ZELLNER analog aus *Hypholoma fasciculare* isolierten Cerebrin, F. 139°. C- und H-Werte stimmen überein, N-Werte sind bei letzterem höher; 3,98 bzw. 4,19% Amanitacerebrin gab mit sd. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat nach THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 248; C. 1914. I. 998) ein krystallisierendes Acetylderiv. Aus A. halbkugelförmige Rosetten von Nadeln, F. 62–63°. Zus. 70,52% C, 11,26% H, 2,47% N. Aus den Zahlen geht hervor, daß bei den pflanzlichen Cerebrinen eine geringere Anzahl von Acetylen eingetreten ist, wie bei den tierischen, was auf das Fehlen der Zuckerkomponente zurückgeführt wird. Beim Kochen mit alkoh. KOH vermutlich Rückbildung des ursprünglichen Cerebrins. Abbau desselben mit sd. $Ba(OH)_2$ -Lsg. in CH_3OH lieferte einen Nd. von Ba-Salzen, daraus mit HCl Säure, mit Bzl. eingedampft. Aus Aceton, dann A. + Bzl., zuletzt A. + Tierkohle weißes, lockeres Pulver, u. Mk. kreisrunde Scheibchen mit radiärer Streifung, F. 95°, sehr ähnlich der Cerebronsäure. In A. saure Rk., mit alkoh. Mg-Acetat sofort weißer Nd., auch in viel h. A. unl. Im Gegensatz zu den tierischen Cerebrinen N-haltig. Zus. 74,83% C, 12,99% H, 1,38% N, vermutlich hochmolekulare Fettsäure. Im Filtrat der $Ba(OH)_2$ -Lsg. roter N-haltiger Syrup. Mit Pikrinsäure und A. lange Nadeln, vermutlich eines Pikrats der unbekannt Base, verpuffte bei der Analyse. (Monatshefte f. Chemie 43. 237 bis 253. 3/11. [23/3.] 1922.)

BENARY.

D. B. Jones, C. E. F. Gersdorff, C. O. Johns und A. J. Finks, *Die Proteine der Limabohne, Phaseolus lunatus*. Das Bohnenmehl wurde mit NaCl-Lsgg. von verschiedener Konz. extrahiert, 3%ig. Lsg. extrahiert bei Zimmertemp. 15,31 Gewichts-% = 72,32% der gesamten Proteine. Sättigt man diese Lsg. zu 0,25 mit $(NH_4)_2SO_4$, so erhält man α -Globulin in einer Ausbeute von 2,74% der Gesamtproteine; sättigt man weiter bis 0,45–0,75, so erhält man β -Globulin. Aus der globulinfreien Lsg. extrahiert man mit dest. W. ein Albumin, das 1,75% des Mehles oder 8,25% der Gesamtproteine beträgt. Elementaranalysen zeigen dieselben Verhältnisse der einzelnen Elemente wie bei anderen Bohnen. Sie enthalten alle 3 Tryptophan, aber kein Cystin. (Journ. Biol. Chem. 53. 231–40. Aug. [1/6.] 1922. Washington, U. S. Dep. of Agric.)

SCHMIDT.

Hubert Bradford Vickery, *Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Weizen-gliadins*. Vf. hat die Spaltung bei 100° mit 0,027–4,0 n. HCl, 20%ig. HCl, 0,2 u. 4,0 n. H_2SO_4 , 0,2 und 1,0 n. NaOH und 0,2 n. $Ba(OH)_2$ durchgeführt. Schon ganz verd. Säuren bilden in kurzer Zeit NH_3 , stärkere entsprechend schneller, bei längerer Einw. werden Tryptophan und Cystin zers. 0,2 n. H_2SO_4 ist weniger wirksam als 0,2 n. HCl. Bei alkal. Hydrolyse ist die sekundäre Spaltung, besonders von Arginin, beträchtlicher; 0,2 n. $Ba(OH)_2$ hydrolysiert stärker als 0,2 n. NaOH, die sekundäre Spaltung erfolgt aber langsamer. (Journ. Biol. Chem. 53. 495–512. Aug. [28/6.] 1922. New Haven, Connecticut Agricult. Exp. Station.)

SCHMIDT.

Marc Bridel, *Über die Gegenwart eines ätherische Öle liefernden Glucosids in den Blattstengeln und Wurzeln von Sedum Telephium L.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 186; C. 1922. III. 1302.) Ausführliche Wiedergabe der Verss. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 289–98. 16/6. 1922.)

SCHMIDT.

Marie Braecke, *Über die Gegenwart von Aucubin und Melampyrit in mehreren Melampyrumarten*. (Vgl. BRIDEL und BRAECKE, C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1403; C. 1922. III. 278.) Auch in *Melampyrum pratense* L., *Melampyrum nemorosum* L. und *Melampyrum cristatum* L. konnte Vf. fermentativ und

chemisch Aucubin und Dulcitol nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 990—92. 20/11.* 1922.) SCHMIDT.

A. Goris und P. Costy, *Über die Urease und den Harnstoff bei den Pilzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 539; C. 1923. I. 103.) Analysen der einzelnen Teile eines höheren Pilzes zeigen, daß die Fortpflanzungsorgane immer die größte Menge Ferment enthalten. Nach der Menge Urease kann man die Pilze abnehmend folgendermaßen ordnen: Boletus, Clitocybe, Trametes, Entoloma, Russula, Lactarius, Tricholoma, Polyporus, Cortinarius, Collybia, Hydnum, Telephora. — Aus jungen Steinpilzen mit noch ganz weißem Hymen konnten Vf. einen sehr wirksamen Saft bereiten, indem sie die Röhren mit $\frac{1}{10}$ CaCO₃ verreiben; man fügt langsam die gleiche Menge Glycerin hinzu, vermischt tüchtig, filtriert nach 48 Stdn. Ein wirksames Pulver konnten Vf. nicht erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 998—99. 20/11.* 1922.) SCHMIDT.

2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Em. Catfolis, *Über die Labfermente der Mikroben.* Die Labfermente aus Bac. pyocyaneus, megatherium, proteus, Staphylococcus usw. sind streng spezif. Wie tier. Lab besitzen sie antigene Eigenschaften. (C. r. soc. de biologie 87. 381—83. 1/7. [24/6.*] 1922. Löwen, Lab. de bactériol. de l'Univ.) LEWIN.

M. G. Stälfelt, *Zur Kenntnis der Kohlenhydratproduktion von Sonnen- und Schattenblättern.* (Mitteil. a. d. forstl. Vers.-Anst. Schwedens 18. 276. 1921; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 1. A. 402—3. Ref. HERRMANN. — C. 1923. I. 460.) BERJU.

Fr. Rambousek, *Auftreten von Schädigern und Krankheiten der Zuckerrübe. Trockenfäule* kommt nur vereinzelt vor. Davon befallene Rüben müssen sofort verarbeitet werden, da die Krankheit ansteckend ist. Der Zuckergehalt der erkrankten Teile ist um 7% niedriger als der der gesunden Teile einer befallenen Rübe. Massenhaft als Schädiger aufgetreten ist der Sägerand (Mamestra trifolii). (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslovak. Rep. 47. Beilage Prager Zuckermarkt. 13—14. 19/10. 1922.) RÜHLE.

John H. Northrop und Paul H. de Kruijff, *Die Stabilität von Bakterien-suspensionen.* II. *Die Agglutination des Bacillus der Kaninchenseptikämie und des Typhusbacillus durch Elektrolyte.* (I. vgl. NORTHROP, Journ. Gen. Physiol. 4. 629; C. 1923. II. 553.) Es zeigte sich bei Anwendung verschiedener Säuren u. Salze, daß Elektrolyte in niedriger Konz. ($\frac{1}{100}$ n.) zunächst das Potential an der Oberfläche der Suspensionen beeinflussen, in hoher Konz. die Kohäsion vermindern. Solange letzteres nicht der Fall ist, erfolgt Agglutination der Bakterien beim Fallen des Potentials unter 15 Millivolt. Bei Minderung der Kohäsionskraft wird auch das krit. Potential vermindert, so daß in konz. Salzlsgg., selbst wenn kein meßbares Potential besteht, keine Agglutination eintritt. (Journ. Gen. Physiol. 4. 639—54. 20/7. [22/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

John H. Northrop und Paul H. de Kruijff, *Die Stabilität von Bakterien-suspensionen.* III. *Agglutination bei Gegenwart von Eiweißstoffen, normalem Serum und Immunsrum.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. erfolgten an den gleichen Bakterien wie in der 2. Mitteilung. Zusatz von Eiweiß oder Serum zu den Suspensionen bei verschiedener [H] erweitert die Säureagglutinationszone u. verschiebt den isoelekt. Punkt nach demjenigen der zugefügten Substanz hin. In der Nähe des Agglutinationspunktes der Organismen ist weit weniger Serum zur Erzeugung der Agglutination erforderlich. Zusatz von Immunsrum hindert die Erniedrigung der Kohäsionskraft durch Salz, so daß bei genügendem Überschuß von Immunkörper die Agglutination lediglich durch das Potential bestimmt wird und stets

eintritt, sobald dieses unter 15 Millivolt sinkt. (Journ. Gen. Physiol. 4. 655—67. 20/7. [24/5.] 1922. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Georg Joachimoglu, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentrationen auf die antiseptische Wirkung des Sublimats.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 130. 239; C. 1922. III. 1176.) Bei gleicher Konz. zeigten $HgCl_2$ -Lsgg. gute Wirksamkeit bei stark saurer (p_H 3,3—4,4) u. stark alkal. (p_H 11—22) Rk., keine bei schwach alkal. Rk. (p_H 7,8—8,9). In den ersten Fällungen summiert sich die antisept. Wrkg. von H^+ u. OH^- zu derjenigen des Hg^{++} . (Biochem. Ztschr. 134. 489—92. 16/1. 1923. [25/9. (22/9.*) 1922.] Berlin, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Jules Bordet, *Übertragbare Mikrobenautolyse.* Zusammenfassende Darst. und Erörterung des TWORT-D'HERELLESchen Phänomens. (Brit. Medical Journal 1923. I. 175—78. 3/2. 1923. [1922.*]) SPIEGEL.

O. Nakamura, *Das Verhalten von Bakteriophagen in Gelatine.* Gelatine hemmt auch bei 37° die Vermehrung, vor allem aber die Wrkg. der Bakteriophagen, auch die Ausbildung bakteriophagenfester Bakterienstämme. Agar wirkt in der gleichen Richtung, aber sehr viel schwächer. Verss. mit Salepschleim, Tragant u. arab. Gummi zeigten, daß es sich um eine graduell verschiedene, aber allgemeine Wrkg. der organ. Kolloide handelt. (Wien. klin. Wchschr. 36. 86—87. 1/2. Prag, Hyg. Inst. der Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

Erik Bondo, *Über den Einfluß der Kohlenhydrate auf die Bildung von Indol in Colibacillenkulturen.* Bei p_H 4,5—5 wurde die B. von Indol gehemmt, bei p_H 5,5—6 kaum. Bei saurer Rk. scheint die B. von Indol gehemmt zu werden. Bei neutralisierten Kulturen zeigte sich auch hemmende Wrkg. der Glucose. Vf. nimmt an, daß der Zucker nicht das proteolyt. Enzym inaktiviert, vielmehr die Abspaltung des Indolkernes direkt verhindert. (C. r. soc. de biologie 87. 472—74. 8/7. [15/6.]* 1922. Kopenhagen, Hygien. Lab. d. Univ.) LEWIN.

Alfred Schnabel, *Weitere Beiträge zu der von Doerr und Schnabel experimentell gestützten Hypothese von der Identität des Herpes- und Encephalitis epidemica-Virus.* Erörterungen auch auf Grund von Material, das von Gegnern der Hypothese stammt, zu deren Gunsten. (Wien. klin. Wchschr. 36. 84—86. 1/2. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH.“) SPIEGEL.

H. Ghosh, *Bacillus reptans.* Bei gangränöser Appendicitis wurde (der dem Proteusbacillus nahestehende Mikroorganismus isoliert, der schwach pathogen ist. (C. r. soc. de biologie 86. 914—16. 6/5.* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.

4. Tierphysiologie.

Barnett Sure, *Aminosäuren in der Ernährung. V. Nährwert von Edestin (Globulin aus Hanfsamen). Cystin und Lysin als wachstumshemmende Faktoren in jenem Eiweiß.* (IV. vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 103; C. 1922. I. 766.) Wenn in einer Nahrung, die 2% des gesamten Eiweißes an N in unbekannter Form aus dem zur Lieferung von in W. 1. Vitamin B benutzten alkohol. Weizenkeimlingsextrakt enthielt, 12—18% Edestin an wachsende Tiere verfüttert wurden, blieben diese im Wachstum zurück. Cystin verbesserte es um 31,4%, wenn zugleich lysinreiche Gelatine verabreicht wurde, nicht aber ohne Zugabe von Lysin. Der mangelhafte Nährwert des Edestins muß demnach dem Mangel an mindestens diesen beiden Aminosäuren zugeschrieben werden. (Amer. Journ. Physiol. 61. 1—13. 1/6. 1922. [27/2. 1921.] Fayetteville, Univ. of Arkansas.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungstoffen mit spezifischer Wirkung.* XVI. Mitteilung. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von erwärmter und nicht erwärmter Kleie und Hefe und ferner von Organen von normal ernährten und von mit geschliffenem Reis ernährten Tauben. (XV. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 199; C. 1922. III. 1234.) Erhielten

Tauben bei Reismahrung als Zulage einzelne Organe oder ein Gemenge aus allen Organen von Tauben, so trat in der überwiegend großen Zahl der Fälle Körpergewichtsabnahme ein, gleichgültig, ob die verfütterten Gewebe n. ernährten Tauben oder erkrankten Reistauben entnommen waren. Grünkohl, Kleie und vor allem Hefe in Mengen, deren N-Gehalt dem der verfütterten Organmenge gleich ist, zugelegt, rufen dagegen typ. Ansteigen des Körpergewichtes hervor. Auf eingetretene Krämpfe von Reistauben hatte Verfütterung der Organe besonders n. ernährter Tauben eine gewisse Wrkg., aber nicht eine so weitgehende Heilwrkg. wie Hefe. — Verss., in denen die Organe verschieden ernährter Tauben an Ratten verfüttert wurden, lieferten keine einheitlichen Ergebnisse. — Auch der geschliffene Reis enthält noch geringe Mengen von unbekanntem Nahrungsstoffen; denn mit erhitztem Reis gefütterte Tiere gingen schneller zugrunde als Vergleichstiere, welche nicht erwärmten Reis bekamen. — Unter den bis jetzt erforschten Nahrungsstoffen mit spezif. Wrkg. sind 2 Arten nach ihrer Funktion wohl charakterisiert: die sogenannten *Wachstumstoffe* und die *den Zellstoffwechsel und insbesondere den Gaswechsel anregenden und unterhaltenden Stoffe*, die wahrscheinlich auf die Fermente einwirken. Zwischen den Folgeerscheinungen des Mangels oder des Fortlassens bekannter und unbekannter Nahrungsstoffe aus der Nahrung besteht kein prinzipieller Unterschied. Auch bekannte Nahrungsstoffe, wie Aminosäuren oder Mineralstoffe, können spezif. Wrkkg. ausüben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 432—59. 21/7. [1/3.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XVII. Mitteilung. (XVI. vgl. vorst. Ref.) Wurden n. und mit Reis ernährte Tauben unter eine luftdicht schließende Glasglocke gebracht und wurde allmählich CO_2 in die Glocke eingeleitet, so traten bei der Reistaube alle Zeichen der Erstickung auf, lange bevor die n. ernährte Taube irgendwelche Erscheinungen zeigte. Unterss. im Gaswechselapp. ergaben, daß die CO_2 -Ausscheidung der Reistaube nicht nachweisbar erschwert ist. Die Veränderung im Atemtyp der Reistaube beruht wahrscheinlich auf einer Wrkg. der herabgesetzten Oxydation auf das Atemzentrum. — Bestrahlung mit diffusum Licht steigert den O_2 -Verbrauch menschlicher roter Blutkörperchen, den Gaswechsel und die Körpertemp. von Reistauben im Krampf stadium, aber nur für kurze Zeit. — Nach Einspritzung von *Adrenalin* sinkt die Körpertemp. bei n. ernährten Tauben langsam, bei Reistauben jäh ab, so daß meist der Tod eintritt. Auch im fortgeschrittenen Stadium der alimentären Dystrophie ist die Taube noch fähig, bei Zufuhr von *Benzoesäure* die Synthese zu *Ornithursäure* durchzuführen. — Bei der alimentären Dystrophie ist, besonders im Krampf stadium, die Herz tigkeit stark verlangsamt; nach Hefezulage geht die Zahl der Pulse rasch in die Höhe. Im fortgeschrittenen Stadium der Dystrophie sind Tauben gegen Drehbewegungen empfindlicher als n. ernährte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 460 bis 479. 21/7. [1/3.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XVIII. Mitteilung. *Versuche mit reinen Nahrungsstoffen*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Durch Verfütterung eines Gemisches aus 5 g mehrfach gereinigtem Casein, 10 g ganz reiner Maltose, 5 cem Olivenöl oder statt dessen je 1 g Stearin-, Palmitin- u. Ölsäure, ferner 1 cem Glycerin u. 5 g Mineralstoffgemisch (je 1 Teil MgSO_4 und Fe-Citrat, je 1,5 Teile NaCl und Na_2HPO_4 , 2 Teile $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, je 4 Teile K_2HPO_4 , CaCO_3 , je 0,1 Teil NaF und NaJ) erkrankten Tauben in 14 Tagen unter allen Erscheinungen, die nach ausschließlicher Ernährung mit geschliffenem Reis auftreten. Die alimentäre Dystrophie kann daher nicht durch irgendwelche Giftwrkkg. bedingt sein, sondern muß auf einem Mangel bisher

unbekannter Stoffe beruhen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 480—86. 21/7. [9/3.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XIX. Mitteilung. *Vergleichende Fütterungsversuche mit Fleisch von normal und von ausschließlich mit geschliffenem Reis ernährten Tauben*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Werden Tauben mit den Organen ausschließlich mit Reis gefütterter Tauben ernährt, so gehen sie in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle früher zugrunde als Tauben, die die gleichen Gewebe n. ernährter Tiere als Futter erhalten. Es gelang aber mit Verfütterung der Gewebe von Reistauben nicht, die charakterist. Erscheinungen der alimentären Dystrophie hervorzurufen. Bei einem mit Reistaubenorganen ernährten Tiere bewirkte Hefe eine beträchtliche Steigerung des Gaswechsels, bei einer Taube, die Organe von einer n. ernährten Taube erhielt, nicht. Wahrscheinlich kommt bei der alimentären Dystrophie nicht nur Mangel an noch unbekanntem Nahrungsstoffen in Betracht, vielmehr scheint von entscheidender Bedeutung auch die Art der Nahrungsstoffe zu sein, die zum Umsatz kommen, ob Kohlenhydrate oder Eiweiß usw. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 89—96. 29/11. [11/8.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XX. Mitteilung. *Vergleichende Fütterungsversuche mit verschiedenen reinen Nahrungsstoffen*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Durch Verfütterung eines Gemisches reiner Nahrungsstoffe (Casein, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Palmitin-Stearinsäuregemisch mit Glycerin, Mineralstoffe) gelingt es, bei Tauben alle Erscheinungen der alimentären Dystrophie nachzuahmen, die bisher ausschließlich nach Verfütterung von geschliffenem Reis zur Beobachtung gekommen sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 97—104. 29/11. [11/8.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XXI. Mitteilung. *Versuche mit reinen Nahrungsstoffen mit Überwiegen der Kohlenhydrate bzw. eines Fettsäuren-Glyceringemisches*. (XX. vgl. vorst. Ref.) Tauben, die ohne Kohlenhydrate mit Casein, Mineralstoffen und dem Fettsäure-Glyceringemisch oder mit Fettsäuren und Glycerin allein gefüttert werden, sterben ähnlich wie Hungertiere, ohne die charakterist. Erscheinungen der alimentären Dystrophie zu zeigen. Mit Casein, Mineralstoffen u. Kohlenhydraten oder mit Kohlenhydraten allein gefütterte Tiere zeigen dagegen die typ. Erscheinungen: Temperaturabfall, Paresen, Krämpfe. Beim Zustandekommen der charakterist. Erscheinungen der alimentären Dystrophie spielt neben dem Mangel an bestimmten noch unbekanntem Nahrungsstoffen ein weiteres Moment eine große Rolle. Es scheint, daß insbesondere der Umsatz größerer Kohlenhydratmengen oder ihr Vorwiegen gegenüber anderen organ. Nahrungsstoffen die Störungen verursacht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 105—20. 29/11. [12/8.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Abderhalden, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XXII. Mitteilung. *Fütterung von Tauben mit Fleisch ohne und mit Zusätzen*. (XXI. vgl. vorst. Ref.) Es gelingt, Tauben mit Fleisch bis zu 150 Tage lang zu ernähren, ohne daß besondere Erscheinungen auftreten. Ein Zusatz von Kohlenhydraten bzw. eines Fettsäuren-Glyceringemisches hatte bei reiner Fleischnahrung eine günstige Wrkg. auf das Körpergewicht; dagegen hatte Hefe in keinem Falle eine so günstige Wrkg. Wiederholt wurde beobachtet, daß beim Zusatz von Hefe zu einer Nahrung aus Fleisch oder Fleisch u. Kohlenhydrat, die eben ausreichte, um das Körpergewicht im Gleichgewicht zu erhalten, ein Abfall desselben eintrat, der erst wieder bei Fortlassen der Hefe aus der Nahrung behoben werden konnte. — Es hat den Anschein, als ob die Fleisch-

tauben einer Umstellung auf eine andere Nahrungsart nicht rasch folgen können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 121—30. 29/11. [15/8.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Hans v. Euler und Allan Bernton, *Chemische Untersuchungen über Vitamine*. (Vgl. EULER, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 18; C. 1922. III. 443.) In Scheiben geschnittene frische Karotten wurden in einer Atmosphäre von trockenem CO₂ bei ca. 50° 2 Tage getrocknet, mit Sand zu einem feinen Pulver verrieben, mit Bzn. extrahiert, um Phosphatide und Stearin zu gewinnen. Die *Phosphatide* werden aus w. alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, der Nd. in einer Mischung von A. und Pyridin gel. u. mit Lg. gefällt. Das *Sterin* wurde mehrmals aus Chlf, dann aus absol. A. umkrystallisiert, beide Prodd. nach PREGLS mikroanalyt. Methode analysiert. Das Phosphatid, ein dunkelbraunes, bei 40° erweichendes Öl, enthielt 61,2% C, 9,8% H, 2,2% N, 3,30—3,55% P, ist also wahrscheinlich ein mit einem Monoaminophosphatid verunreinigtes Diaminophosphatid. Das Sterin, eine weiße gut krystallisierende Substanz, auch nach Umkrystallisieren aus absol. A. konstant vom F. 142—143°, enthielt 82,8—83,4% C, 11,85—12,25% H, was etwa auf die Formel C₂₅H₄₀O stimmen könnte. Dieses in W. fast unl. Sterin hatte auf die Gärwrkg. von Trockenhefe gar keinen fördernden Einfluß. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 8. Nr. 21. 1—9. [8/3.] 1922. Stockholm.) ARON.

C. R. Orton, E. V. McCollum und Nina Simmonds, *Beobachtungen über das Vorkommen der antineuritischen Substanz, des wasserlöslichen B, in chlorophyllfreien Pflanzen*. Zwiebelwurzeln, die keine Chloroplasten enthalten, der Pilz *Agaricus campestris* und eine kein Chlorophyll hervorbringende Pflanze, *Monotropa uniflora*, wiesen, an Ratten verfüttert, deutlichen Gehalt an wasserl. B auf. (Journ. Biol. Chem. 53. 1—6. Juli. [20/4.] 1922. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

Victor E. Levine, E. V. McCollum und Nina Simmonds, *Eisessig als Lösungsmittel für die antineuritische Substanz, wasserlösliches B*. Eg. ist das beste Lösungsm., um den wasserl. Faktor B aus pflanzlichem Material zu extrahieren; aus dem Extrakt kann durch Fällung mit Ä. eine große Menge unwirksamen Materials gefällt und der Eg.-Extrakt weiter konz. werden. (Journ. Biol. Chem. 53. 7—12. Juli. [20/4.] 1922. Omaha, CREIGHTON Univ. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) ARON.

George R. Cowgill, *Studien über die Physiologie der Vitamine*. III. *Ein Vergleich der Wirkungen von verfüttertem Muskelextrakt einer-, von Hefeextrakt andererseits*. IV. *Parenterale Verabreichung von Vitamin B-haltigen Stoffen. Versuche an Säugetieren*. (II. vgl. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 290; C. 1922. I. 1204. Vgl. auch Amer. Journ. Physiol. 57. 420; C. 1923. I. 783.) Fleischextrakt hatte auf die Freßlust von durch Mangel an Vitamin B kranken Hunden keinen Einfluß, Hefeextrakt schon in geringen Mengen einen anregenden, der nicht auf Steigerung der Sekretion beruhen dürfte. — Ein Hefeextrakt (HARRIS Laboratories) wirkte intravenös und intraperitoneal heilend, bei der letzteren Anwendungsart aber in größeren Dosen durch örtlich schädigenden Einfluß tödlich. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 282—84. 1922. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. 14. 345—46. 18/10. 1922. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

K. Schreber, *Der Mensch als Kraftmaschine*. Betrachtungen vom Standpunkte des Ingenieurs. Bei der Berechnung des Wirkungsgrades des Menschen als Kraftmaschine wird fälschlich ein „Abzugsverf.“ angewandt, d. h. es wird in Abzug der sog. „Ruhewert“ gebracht, diejenige Menge Energie, die verbraucht wird, ohne daß Arbeit geleistet wird. Dieses Verf., das vom Standpunkte des Ingenieurs unzulässig ist, führt dazu, daß man in der Physiologie viel zu hohe Werte für den Wirkungsgrad des Menschen bei der Betrachtung als Kraftmaschine erhält und

eine „Vollkommenheit“ findet, die tatsächlich nicht vorhanden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 300—20. 30/12. [15/7.] 1922. Aachen.) ARON.

E. Newton Harvey, *Studien über Bioluminescenz*. XV. *Elektroreduktion von Oxyluciferin*. (XIV. vgl. Journ. Gen. Physiol. 4. 285; C. 1922. I. 880.) Red. von Oxyluciferin so, daß bei Ggw. von Luciferase Luminiscenz entsteht, kann erreicht werden an Kathoden, wenn ein elektr. Strom durch die Lsg. geschickt oder ein Metalpaar in die Lsg. gebracht wird oder bei Oxydationsreduktionszellen vom Typus NaCl—Pt—Pt—Na₂S, ferner an der Oberfläche von Metallen, die in W. naszierenden H geben (Al, Mn, Zn, Cd), durch H₂ in Ggw. von Pd, das molekularen H₂ in atomist. H verwandelt. Oxyluciferinlsgg. in Ggw. von Luciferin können als Indicator für letzteren dienen. Da das bei der Red. erzeugte Luciferin bei Ggw. von Luciferase und O₂ immer wieder unter Leuchten in Oxyluciferin verwandelt wird, so kann man mit geeigneter Anordnung eine ständig leuchtende Lampe erhalten. (Journ. Gen. Physiol. 5. 275—84. 20/1. 1923. [28/8. 1922.] Princeton, Princeton Univ.) SPIEGEL.

Adolf Sindler, *Untersuchungen über den Kalkstoffwechsel*. 2 in 3 Perioden geteilte Stoffwechselferss. am Erwachsenen zeigten, daß die Ca-Bilanz von der Fleischzufuhr abhängt; Zulage von CaCl₂ verbessert die Bilanz nicht so gut wie Verminderung der Fleischzufuhr. Auf Ca-Zulage wurde Ca zunächst retiniert, nach Fortlassen des CaCl₂ durch Niere u. Darm wieder abgegeben. Ein P₂O₅-Verlust des Körpers tritt auf CaCl₂-Zulagen nicht ein, eher eine Verbesserung der P-Bilanz. Mit dem Ca wird bei experimenteller CaCl₂-Zufuhr auch K retiniert, kompensator. NaCl vermehrt ausgeschieden. Die Mg-Bilanz scheint von vielen Faktoren abhängig zu sein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 386—403. 30/12. [1/9.] 1922. Münster, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Carl L. A. Schmidt und W. E. Scott, *Die Synthese von Benzoyltaurin*. Auch bei gleichzeitiger Verfütterung von Benzoesäure und Taurin (vgl. SCHMIDT und CLARK, Journ. Biol. Chem. 53. 193; C. 1923. I. 365) an Hund und Mensch fand sich keine merkliche Menge Benzoyltaurin im Harn, dagegen die Benzoesäure quantitativ (?) und stets Hippursäure. Chem. wurde Benzoyltaurin nach SCHOTTEN-BAUMANN'scher Methode erhalten, auch als Na-Salz schwer krystallisierbar, ll. in W. und Essigester, wl. in A. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 403 bis 408. 1922. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 15. 237. 29/11. 1922. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

Erik G. Larsen, *Die neutralisierende Regulierung bei chronischem Alkoholismus und seinen sekundären Stadien*. (Vgl. BISGAARD u. LARSEN, C. r. soc. de biologie 84. 1047; C. 1921. III. 575.) Bei chron. Alkoholikern u. im Delirium tremens fand sich keine Vermehrung des NH₃ in Harn und Blut, selbst wenn epileptiforme Krämpfe vorlagen. (C. r. soc. de biologie 87. 753—54. 22/7. [10/7.*] 1922. Roskilde, Psychiatr. Klinik.) MÜLLER.

N. R. Blatherwick und M. Louisa Long, *Untersuchungen über Harnacidität*. I. *Einige durch Trinken großer Mengen Orangensaft und saurer Milch hervorgerufene Wirkungen*. Nach Trinken von Orangensaft in Mengen von 600—2400 ccm täglich wird ein alkal. Urin ausgeschieden, die Ausscheidung organ. Säuren ist vermehrt, der NH₃-Gehalt im Urin vermindert. Selbst Säuremengen, die 48 g Citronensäure entsprechen, vermag der Organismus zu oxydieren. Nach Trinken von saurer Milch wird ein stark saurer Urin ausgeschieden, der Gehalt an sauren Phosphaten nimmt stark zu, dagegen der an organ. Säuren nicht. Die Milchsäure muß also entweder oxydiert oder retiniert werden. (Journ. Biol. Chem. 53. 103—9. Juli [7/4.] 1922. Santa Barbara, POTTER, Stoffwechselklinik.) ARON.

James H. Crowdle und Carl P. Sherwin, *Der chemische Abwehrmechanismus des Geflügels*. Aus früheren Unterss. geht hervor, daß die Vögel sich gegen fremde

chem. Prodd. durch *Methylierung* oder durch Konjugation mit *Ornithin* schützen. Die Prüfung mit einigen Stoffen ergab folgendes: *Benzaldehyd* wird zu Benzoesäure oxydiert, dann mit Ornithin zu α, δ -*Dibenzoylornithin* (*Ornithursäure*) verbunden. — *p-Oxybenzaldehyd* wurde als *p-Oxybenzoesäure* ausgeschieden (ebenso beim Menschen, während bei niederen Tieren *p-Oxyhippursäure* entsteht). — *Phenylpropionsäure* erleidet zunächst Oxydation zu Benzoesäure, dann Übergang in Ornithursäure, *Zimtsäure* ebenso. — *m-Nitrobenzaldehyd*, vom Kaninchen in *m-Acetylaminobenzoessäure*, vom Hunde in *m-Nitrohippursäure* verwandelt, wird von Vögeln offenbar gleichzeitig reduziert und oxydiert, aber nicht konjugiert; das Prod. wurde nicht isoliert, wird aber als ein *inneres Anhydrid der m-Aminobenzoessäure* angesehen. — *Nitrobenzol* wird wie bei anderen Tieren in *m-Aminophenol* verwandelt, *o-Nitrophenylpropionsäure* (bei Hunden und Kaninchen *Indikan*) lieferte nur *o-Nitrobenzoessäure*. — *m-Aminobenzoessäure* (beim Hund *m-Uraminobenzoessäure* oder *m-Aminohippursäure*) wird von Vögeln nur acetyliert. (Journ. Biol. Chem. 55. 15—31. Jan. 1923. [2/11. 1922.] New York, FORDHAM Univ.) SPIEGEL.

Ejler Holm, *Über die Entfärbung des Sehpurpurs*. Der in der Retina der Ratte sehr reichlich vertretene Sehpurpur entfärbt sich nicht leicht unter starker Wrkg. von Licht. Bei mit Atropin behandelten urethanisierten Tieren tritt die Entfärbung innerhalb 15. Min. ein. Unter gewöhnlichen Bedingungen erfolgt die Entfärbung ohne Übergang in Gelb. Bei plötzlicher, kräftiger Belichtung tritt eine Umwandlung in Gelb ein. In 2—3 Stdn. tritt eine Regeneration des Sehpurpurs ein, die mit dem Auftreten gewisser schwarzer Pigmentflecke auf der Retina zusammenzuhängen scheint. (C. r. soc. de biologie 87. 465—66. 8/7. [15/6.*] 1922. Kopenhagen, Hygien. Inst. d. Univ.) LEWIN.

Ph. Pagniez, A. Ravina und I. Solomon, *Einfluß der Bestrahlung der Milz auf die Blutgerinnungszeit*. Sehr bald nach Röntgenbestrahlung der Milz nimmt die Blutgerinnungszeit ab. In einigen Fällen bestand die Verkürzung einige Tage. Bei einer 2. Bestrahlung mit gleicher Strahlendosis kann der Organismus sich in dieser Hinsicht refraktär verhalten. (C. r. soc. de biologie 87. 349—51. 1/7.* 1922.) LEWIN.

Ralph S. Lillie und Margaret L. Baskervill, *Die Wirkung von ultravioletten Strahlen auf Seesterneier*. Durch kurze Bestrahlung mit der Quecksilberquarzlampe wird bei unbefruchteten Eiern eine unvollständige Loslösung von Befruchtungsmembranen mit folgender geringer Teilung hervorgerufen, längere Bestrahlung hat cytolyt. Wrkg. Werden n. Eier der Bestrahlung während wechselnder Zeiten ausgesetzt, dann mit n. Sperma befruchtet, so zeigen sie in mit der Bestrahlungsdauer wachsendem Maße Abnormitäten. Bei Eiern, die auf Spermabefruchtung unvollständig oder nur teilweise ansprechen, hat kurze Bestrahlung kurz vor der Befruchtung oft günstigen Einfluß. Eine derartige vorherige Bestrahlung verkürzt die für Aktivierung durch Fettsäuren oder durch hohe Temp. erforderliche Zeit, während nach solcher Aktivierung benutzte Bestrahlung unwirksam oder schädlich ist. Die Beweglichkeit der *Spermatozoen* wird durch ultraviolette Strahlen rasch vermindert, ihre Befruchtungsfähigkeit zerstört. (Amer. Journ. Physiol. 61. 57—71. 1/6. [6/3.] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab. Cleveland [Ohio], NELA Res. Lab.) SPIEGEL.

Ralph S. Lillie und Margaret L. Baskervill, *Die Wirkung von ultravioletten Strahlen auf Arbaciaeier, besonders in bezug auf ihre Beeinflussung der Reaktion auf hypertones Meerwasser*. (Vgl. vorst. Ref.) Arbaciaeier, die 5—15 Min. den Strahlen der Quecksilberquarzlampe ausgesetzt wurden, zeigten Membranbildung und cytolyt. Erscheinungen; bei Eiern mit so gebildeten Membranen übte, falls keine Überexposition vorlag, hyperton. Seewasser wie sonst gesteigerte Aktivierung aus. Mit dieser gesteigerten Empfindlichkeit geht erhöhte Tendenz zu cytolyt.

Zerfall einher. Die Empfindlichkeit gegen hypertone Seewasser (vgl. Amer. Journ. Physiol. 57. 110; C. 1922. III. 843) wird auch schon durch eine Bestrahlung gesteigert, die für B. von Membranen zu kurz ist, ähnlich auch durch mechan. Behandlung (Schütteln), hohe Temp. (32–34°) u. gewisse Arten chem. Behandlung (isoton. Lsgg. von Neutralsalzen, schwache Lsgg. von A. in Seewasser). Als gemeinsamer Faktor dieser verschiedenen Einww. wird eine Änderung in der Struktur der Oberflächenschicht des Eiprotoplasmas vermutet. (Amer. Journ. Physiol. 61. 272–88. 1/7. [1/5.] 1922. Woods Hole, Marine Biol. Lab. Cleveland [Ohio], NELA Res. Lab.)

SPIEGEL.

Cl. Regaud, *Über die Knochennekrose und carcinomatöse Prozesse bei Strahlenbehandlung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 787. 822. 993; C. 1922. III. 283. 303. 934.) Bei Röntgenbestrahlung ulcerierter Knochenepitheliome entwickelt sich eine Radionekrose, die oft mit dem Fortschreiten des carcinomatösen Prozesses einhergeht. Die Nekrose kommt nur bei Anwendung großer Strahlendosen und besonders weicher Strahlen zustande. Zur Sequestrierung kommt es selten. (C. r. soc. de biologie 87. 427–29. 8/7.* 1922. Inst. du Radium.)

LEWIN.

L. Stern und F. Battelli, *Über die Hemmung des Nervensystems durch Elektrizitätswirkung von Wechselströmen.* Bei Fröschen bewirkt ein Wechselstrom von 120 Volt von 0,04 Sekunden Dauer bei Applikation am Lumbalmark eine Lähmung und Anästhesie der hinteren Partie von etwa 3 Min. Dauer, ein Strom von 240 Volt einen Effekt von 8–10 Min. Dauer. Am Bulbus bewirkt der Strom von 120 Volt eine 3–6 Min. dauernde Atmungshemmung und Anästhesie der vorderen Extremitäten. Nerven verlieren bei Applikation von 240 Volt von 0,02–0,04 Sekunden Dauer die Erregbarkeit und Leitfähigkeit. Bis zum Ablauf von 3 Stdn. kann die Nervenfunktion sich regeneriert haben. Beim Meerschweinchen bewirken 120 Volt von 0,04 Sekunden Dauer, am Bulbus appliziert, keine Hemmung der Atmung und keinen Verlust der Reflexe, sondern nur ton.-klon. Zuckungen von relativ kurzer Dauer. Ein Strom von 240 Volt bewirkt aber sofortigen Atemstillstand und Erlöschen des Cornealreflexes, während die Spinalreflexe erhalten bleiben. Der Atemstillstand ist meist endgiltig. Nerven verlieren bei Passage von 240 Volt von 0,04 Sekunden Dauer vollständig ihre Erregbarkeit und Leitfähigkeit, aber nur auf kurze Zeit. In abgetrennten Nerven tritt keine Restitution ein. Die Hemmung der Funktion bringen Vf. in Analogie zu den durch den elektr. Strom bewirkten Kontrakturen. Gemeinsam ist diesen Vorgängen ein persistierender physikal.-chem. Zustand, der einer durch den Strom hervorgerufenen maximalen Aktivität entspricht. Die Persistenz dieses Zustandes hemmt die Funktion der nervösen Elemente, die an ein Alternieren besonderer physikal.-chem. Prozesse geknüpft ist. (C. r. soc. de biologie 87. 432–34. 8/7.* 1922. Genf, Lab. Physiol. de l'Univ.)

LEWIN.

Martin Engländer, *Zur Kochsalzfrage.* Vf. ist der Meinung, daß NaCl kein chem. vollkommen indifferentes Körper ist, worauf auch die Differenz in der Wrkg. der physiol. und hypertone NaCl-Lsg. zurückzuführen sei. (Wien. klin. Wechschr. 36. 51. 18/1. [5/1.*])

FRANK.

Jean Troisier und Maurice Wolf, *Über die cytologische Wirkung von Calcium und Kalium auf die Krebszelle.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 651; C. 1922. III. 186.) Ca bewirkt eine Kondensation, K eine Verdünnung des Protoplasmas. (C. r. soc. de biologie 87. 437–39. 8/7.* 1922. Hôp. Saint-Antoine.)

LEWIN.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Wirkung des Calciums auf den Magen des Menschen.* 0,1 g CaCl₂ intravenös erzeugt Steigerung, 0,15–0,25 g u. mehr Hemmung der Magenbewegungen. Per os bewirken 0,2 g CaCl₂ Steigerung, 0,5–1 g langdauernde Hemmung. (C. r. soc. de biologie 87. 721–22. 22/7. [Juni.*] 1922. Bukarest, II. med. Klinik.)

MÜLLER.

J. Seedorff, *Über die experimentelle Erzeugung des Mammacarcinoms durch Teer beim Kaninchen und der weißen Maus*. Durch lokale Injektion von Teer gelang die Erregung transplantabler Adenocarcinome bei der weißen Maus. Das refraktäre Verh. der Kaninchen beruht entweder auf Rasseverschiedenheiten oder auf der Wahl eines anderen Teerprod. als bei den aus Japan berichteten Verss. (C. r. soc. de biologie 87. 466—70. 8/7. [15/6.*] 1922. Kopenhagen, Anatom. Inst. d. Univ.) LEWIN.

O. Riesser und W. Steinhausen, *Über das elektrische Verhalten des Muskels bei Einwirkung von Acetylcholin*. Acetylcholin bringt, in Konz. von 1:100000 auf die Nerveneintrittsstelle des isolierten Muskels gebracht, den ganzen Muskel fast augenblicklich in starke Kontraktur. Dabei treten keine oscillierenden Aktionsströme, sondern ein Dauerstrom auf. Die Wrkg. des Acetylcholins ist ebenso wie der indirekte Tetanus eine Erregung, nur daß die Oscillationen fortfallen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 288—99. 30/12. [28/8.] 1922. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) ARON.

Pierre Mauriac und Jean Gallacy, *Einfluß des Benzols (C₆H₆) auf die Leukocyten und die leukocytäre Empfindlichkeit*. Verabfolgt man Bzl. an Meer-schweinchen per os in kleinen Dosen, einige Tropfen pro die, so entsteht keine Leukopenie, und erst nach mindestens 2 Monaten beobachtet man an den Leuko-cyten verminderte Empfindlichkeit; die Zellen scheinen sich an das Bzl. gewöhnen zu können. Das Tier starb nach 2½ Monaten an Vergiftung ohne besondere Ver-änderung des Blutbildes. Dasselbe konnten Vff. in einem Fall von myeloischer Leukämie, die mit C₆H₆ behandelt wurde, beobachten. (C. r. soc. de biologie 87. 1287—90. 16/12. [5/12.*] 1922. Bordeaux.) SCHMIDT.

A. Gottschalk und E. Pohle, *Untersuchungen über den Mechanismus der Adrenalinhyperglykämie*. I. Mitteilung. *Über Änderungen der Wasserstoffionen-konzentration im Blute der Pfortader und der Vena hepatica*. (Nach Versuchen an Kaninchen.) (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 1310; C. 1922. III. 1069.) Intravenöser Dauer-einlauf oder Subcutaninjektion von Adrenalin in hyperglykämieerzeugender Dosis bewirkt bei Kaninchen eine deutliche Steigerung der [H] im Blute der Vena portarum u. der Vena hepatica, in letzterer beträchtlicher. Nach Adrenalininjektion beginnt die Erhöhung des Blutzuckerspiegels früher (10—20 Min.) als die Steigerung der aktuellen Rk. im Pfortaderblut. Am Ende der 4. Stde. ist die [H] im Pfortader-blut wieder erheblich der Norm genähert, der Blutzucker befindet sich zu dieser Zeit meist noch auf beträchtlicher Höhe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 64—74. 10/10. [10/6.] 1922. Frankfurt a. M., Univ., Med. Poliklin.; Inst. f. animal. Physiol.) FRANK.

A. Gottschalk und E. Pohle, *Untersuchungen über den Mechanismus der Adrenalinhyperglykämie*. II. Mitteilung. *Besteht ein genetischer Zusammenhang zwischen der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Leberstromgebiete und der Hyperglykämie? (Nach Versuchen an Kaninchen.)* (I. vgl. vorst. Ref.) In der nach Adrenalininjektionen festgestellten Steigerung der [H] des Pfortaderblutes u. des Gewebesafes der Leber ist eine der Bedingungen gelegen, die nach Adrenalin-injektionen zur Hyperglykämie als Endergebnis führen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 75—91. 10/10. [10/6.] 1922. Frankfurt a. M., Univ., Med. Poliklin.; Inst. f. animal. Physiol.) FRANK.

M. Doyon, *Adrenalin und Leberglykogen*. Prioritätsanspruch gegenüber RICHTER (vgl. GAUTIER, C. r. soc. de biologie 87. 157; C. 1922. III. 1310) wegen der Glykogenausschüttung aus der Leber durch Adrenalin. (C. r. soc. de biologie 87. 598. 22/7.* 1922. Paris.) MÜLLEB.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Wirkung des Adrenalins auf den Magen des Menschen*. „Intravenöser Weg und Magenweg.“ 1 ccm Adrenalinlg. 1:500000

intravenös steigert beim Menschen die Magenbewegungen, 1 : 50—100000 hemmen sie zuerst, erregen sie dann. 1 mg, per os zugeführt, erzeugt meist starke Erregung der Magenbewegungen. Diese Art der therapeut. Verwendung ist bei Ulcus ventriculi oder Carcinom kontraindiziert. (C. r. soc. de biologie 87. 716—18. 22/7. [Juni.*] 1922. Bukarest, II. med. Klinik.)

MÜLLER.

J. Guglielmetti, *Wirkung des Adrenalins auf die quergestreifte Muskulatur*. Beim Kaltblüter wird die Zuckung des ermüdeten und sich erholenden Muskels höher als zuvor, wenn man auf eine niedrige Adrenalindose eine zweite, 10mal stärkere folgen läßt, subcutan, intravenös oder bei künstlicher Durchspülung. Beim nichtermüdeten Muskel sieht man das gleiche bei nicht zu starker Reizung und mittlerer Zuckungshöhe. Beim entnervten Froschgastrocnemius oder beim Tibialis anticus des Hundes sieht man nach Adrenalininjektion in die Bauchvene, bezw. Schenkelarterie Abnahme der Zuckungshöhe. — Nach *Curare* wirkt Adrenalin nicht mehr erholungsbefördernd. — Die Latenzzeit wird durch Adrenalin stets verkürzt. — Die Erregbarkeit von Nerv und Muskel wird nur nach Ermüdung, nicht n. und nicht nach Nervendegeneration, durch Adrenalin gesteigert. — Nach Zerstörung des Bauchsympathicus wirkt Adrenalin noch. — Adrenalin wirkt auf die „myoneurale“ Verb. (C. r. soc. de biologie 87. 692—94. 22/7. [1/6.*] 1922. Buenos-Aires, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

Henri Fredericq und Louis Mélon, *Die Xanthinderivate als lähmende Sympathicusgifte*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 506; C. 1922. I. 1050.) *Agurin* Bayer, ein *Theobromindimethylxanthin*, wirkt beim Hunde lähmend auf den Herzsympathicus. (C. r. soc. de biologie 86. 963. 6/5. [24/4.*] 1922. Lüttich, Inst. de Physiol.)

LEWIN.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Wirkung des Atropins auf den Magen des Menschen*. „Intravenöser Weg.“ $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{30}$ mg Atropinsulfat, intravenös zugeführt, steigert, größere Mengen hemmen die Magenbewegungen. Dem entspricht, daß die kleineren Dosen den Puls verlangsamen, die größeren ($\frac{1}{2}$ mg) ihn beschleunigen. Dieser Gegensatz erklärt, weshalb Belladonnapräparate bei Magendarmstörungen so oft versagen. (C. r. soc. de biologie 87. 719—20. 22/7. [Juni.*] 1922. Bukarest, II. med. Klinik.)

MÜLLER.

A. Clerc und P. N. Deschamps, *Experimentelle Untersuchungen über die Herzwirkung von Chinidinsulfat*. Chinidin beseitigt oder verhindert auriculäre und ventriculäre Extrasystolie, die durch *Ouabain* erzeugt wurden, nicht Vorhofflimmern. *Chinin* und *Chinidin* wirken auf den Vagus viel stärker als auf den Sympathicus. Chinidin ist von beiden das wirksamere Mittel. (C. r. soc. de biologie 87. 662—65. 22/7. 1922.* Paris.)

MÜLLER.

U. G. Bijlsma und C. Versteegh, *Beiträge zur Pharmakologie der Körperstellung und der Labyrinthreflexe*. VIII. Mitteilung. *Vergiftung mit Chinaketonen mit besonderer Berücksichtigung der Rollbewegungen*. *Chininon* u. *Hydrochinon* verursachen bei Mäusen u. Meerschweinchen heftige motor. Reizerscheinungen, welche sich in Krämpfen, Opisthotonus, Streckstellungen, Lauf- u. Rollbewegungen äußern. Die Rollungen, die ähnlich auch nach Verabreichung anderer Gifte (*Cocain*, *Stovain*) auftreten, beruhen auf Anfällen von Laufbewegungen bei gedrehtem Kopf; es handelt sich dabei um zentrale Vorgänge, für deren Zustandekommen das Vorhandensein der Labyrinth nicht erforderlich ist. Bei zunehmender Vergiftung erlöschen die Stellreflexe und kompensator. Augenstellungen vor den Drehkk. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 415—23. 30/12. [7/9.] 1922. Utrecht, Pharmakol. Inst. d. Reichsuniv.)

ARON.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Wirkung des Eserins auf die Motilität des menschlichen Magens*. Wie auf Herz und Blutgefäße wirkt Eserin zunächst hemmend,

dann erregend auf die Magenbewegungen, zuerst sympathicotrop, dann vagotrop. C. r. soc. de biologie 87. 722—24. 22/7. [Juni.*] 1922. Bukarest, II. med. Klin.) MÜ.

S. M. Neuschlosz, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung der Herzglykoside auf den quergestreiften Skelettmuskel*. Bei der Rk. des Blutes ($p_H = 7,8$) ist Strophanthin am nicht ermüdeten Muskel ohne Wrkg., erhöht aber die Zuckungen eines ermüdeten Muskels wesentlich. In einer Strophanthinlg. 1:10000 verfällt der Muskel rhythmisch gereizt, in Dauerkontraktur, in Konz. 1:100000 ist er nur wesentlich weniger ermüdbar. In saurer Lsg. ($p_H = 5,9$) verursacht Strophanthin auch am ermüdeten Muskel eine Kontraktur, in alkal. Lsg. ($p_H = 8,4$) ist es ohne Wrkg. Die Ermüdung sensibilisiert den Muskel für Strophanthin dadurch, daß sie ihn sauer macht. — *Digitalin* wirkt bei der Rk. des Blutes wie *Strophanthin* in saurer Lsg., in deutlich alkal. Medium wie Strophanthin bei der Rk. des Blutes. Kleine Strophanthinmengen erhöhen die P_2O_5 -Ausscheidung des Muskels, größere setzen bis zum Eintritt der Kontraktur die Ausscheidung herab. Auf dem Höhepunkt der Kontraktur u. am unermüdeten Muskel in saurer Lsg. bedingt Strophanthin eine erhöhte P_2O_5 -Ausscheidung. — Sämtliche Veränderungen der kontraktilen Substanz werden von kolloidchem. Gesichtspunkten (Quellung, Auflockerung usw.) gedeutet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 235—56. 30/12. [11/7.] 1922. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst.) ARON.

Fritz Brunn, *Über den Einfluß der Hypophysenextrakte auf den Blutdruck*. Nicht alle im Handel befindlichen Hypophysenpräparate sind in ihrer Wrkg. gleichwertig, auch spielen speziell beim Zustandekommen einer Blutdrucksteigerung individuelle Verschiedenheiten eine große Rolle. (Wien. med. Wchschr. 73. 197 bis 200. 20/1. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

R. L. Stehle, W. Bourne und H. G. Barbour, *Einfluß der Äthernarkose allein oder im Zusammenhang mit einer vorangehenden Morphiuminjektion auf den Alkalistoffwechsel des Hundes*. (Vgl. STEHLE, Journ. Biol. Chem. 31. 461; C. 1921. III. 424.) Bei Äthernarkose findet man bei Hunden eine Verminderung des Alkaligehaltes des Blutes und auch eine beträchtliche des Na- und K-Gehaltes im Urin. Nach der Narkose ist dagegen ihre Ausscheidung erheblich vermehrt. Erhalten die Tiere vor der Äthernarkose Morphin, so bleibt der Alkaligehalt des Blutes unverändert, $[H^+]$ ist nicht so beträchtlich vermehrt. Dagegen findet erheblich verstärkte Na- und K-Ausscheidung im Urin statt. (Journ. Biol. Chem. 53. 341—48. Aug. [14/6.] 1922. Montreal [Canada], MC GILL-Univ.) SCHMIDT.

P. C. Korteweg, *Klinische Untersuchungen über Euphysol-Chinin*. Das von der Firma BROCADES und STHEEMAN hergestellte Euphysol-Chinin wurde in vier Fällen von Malaria tertiana ohne jeden Erfolg intravenös angewandt. Der kolloidale Zustand des Chinins in diesem Präparat gewährt keine Verbesserung der therapeut. Wrkg. Gemessen an dem Gehalt an bas. Chinin steht das Euphysol-Chinin anderen Chininsalzen gleichwertig gegenüber. Seine Vorzüge sind der weniger bittere Geschmack und die gute Löslichkeit in W. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1384—89. 23/9. [Juli] 1922. Amsterdam.) LEWIN.

U. G. Bijlsma, *Pharmakologische Untersuchungen über Euphysol-Chininum*. (Vgl. KORTEWEG, vorst. Ref.) Bei intravenöser Injektion deckt sich die Toxizität von Euphysol-Chininum mit der l. Chininsalze. Nach subcutanen Injektionen wird das Präparat schneller resorbiert als Chinin. hydrochl. Wegen seiner lokalen Wrkg. verbietet sich aber die subcutane Verwendung. In der Wrkg. auf Blutdruck, Atmung und Körpertemp., sowie in der hämolyt. Wrkg. besteht Übereinstimmung mit l. Chininsalzen. Auf einige Protozoen wirkte Euphysol-Chinin etwas schwächer als Chinin. hydrochl. unter Berücksichtigung des reinen Chiningehaltes. Per os gegeben, führt es zu den typ. Vergiftungserscheinungen. Die Ausscheidung durch den Harn ist etwa die gleiche wie bei Chinin. sulf. Zur Dosierung kann man

mit 1 g Chinin. hydrochl. 4 g, mit 1 g Chinin. sulf. 3,75 g Euphysol-Chinin gleichsetzen. Die pharmakolog. Unters. des Präparates ergab für dasselbe keine besonderen Vorteile in der Behandlung der Malaria. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1390—97. 23/9. [Mai] 1922. Utrecht, Central Lab. voor de Volksgezondheid.) LEWIN.

Fred Hess, *Erfahrungen bei der einseitig kombinierten Neosalvarsan-Novasurolkur*. Im Anschluß an früheren Bericht über Behandlung mit Cyarsal-Neosalvarsanmischspritzen bei Lues (Münch. med. Wchschr. 69. 587; C. 1922. III. 191) berichtet Vf. über sehr günstige Ergebnisse mit Mischspritzen von *Novasurol* u. *Neosalvarsan*. (Münch. med. Wchschr. 70. 85. 19/1. Stettin, Polizeikrankenabt.) FRANK.

V. Kollert, N. Strasser und B. Rosner, *Trépol und Niere*. Durch *Trépol* kommt es häufig zu rein degenerativer Nierenschädigung mit reichlicher Epithelabschilferung bei meist fehlender Albuminurie. Am Kaninchen treten bei *Trépol*-vergiftungen Nierenschädigungen auf, die den bei Bi- u. Hg-Vergiftung bekannten entsprechen. *Trépol* zeigt mäßige diuret. Wrkg. (Wien. klin. Wchschr. 36. 49—50. 18/1. Wien, Univ., II. med. Klin. u. Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) FRANK.

Otto Schnaudigel, *Das Injektosan*. Warnung vor Anwendung des *Injektosans*, einer „Verb. von Ameisensäure mit Na-Lactosacharat, gel. in Methylenblau“. Das Mittel soll, intramuskulär verwendet, bei Augenkrankheiten angeblich große Wrkgg. gezeigt haben, die Vf. nicht bestätigen kann. (Münch. med. Wchschr. 69. 1721. 15/12. 1922. Frankfurt a. M., Univ., Augenklin.) FRANK.

Gustav Singer, unter Mitarbeit von Robert Willheim, *Zur Chemotherapie der Erkrankungen der Gallenwege*. Klin. Bericht über gute Erfolge mit *Choleval* bei Behandlung von Cholangitis und Cholecystitis. (Münch. med. Wchschr. 70. 73—75. 19/1. Wien, RUDOLF-Stiftung.) FRANK.

Malade, *Atropinvergiftung durch 15-fache Maximaldosis, Genesung*. Klin. Bericht über guten Ausgang einer Atropinvergiftung nach Zufuhr von 0,015 g Atropin. sulfur. Behandlung mit Pilocarpin, Coffein und KBr. (Münch. med. Wchschr. 70. 87—88. 19/1. Bad Kösen.) FRANK.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

J. F. Mc Clendon, *Calciumphosphatstoffwechsel bei der Rachitisdiagnose*. (Vgl. Prof. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 356; C. 1923. I. 550.) Unter der Annahme, daß bei wachsenden Ratten ohne Zunahme des Körpergewichts das Skelett in einem Tage hinreichend zunimmt, um 2 mg P zu erfordern, berechnet Vf. den „rachit. Index“ in folgender Weise: Er bestimmt die durchschnittliche tägliche Gewichtszunahme in einer Stoffwechselperiode, multipliziert mit 2,2 u. vermindert das Prod. um die „korr.“ tägliche P-Retention, d. h. beobachtete Retention — 2. Ist der so ermittelte Index negativ, so ist das Tier n. (eventuell osteoporotisch), sonst hat es Rachitis. Bei genügender Ausdehnung des Stoffwechselfers. müßte die Größe des Index dem Grade der Rachitis entsprechen. — Es wird anschließend über Verss. mit Verfütterung verschiedener Ca- und P-haltiger Stoffe berichtet. (Amer. Journ. Physiol. 61. 373—79. 1/7. [13/5.] 1922. Univ. of Minnesota.) SP.

D. Daniélopolu und A. Carniol, *Das psychische Moment bei der Magenbewegung des Menschen*. Nach der CANNONSchen Methode findet man beim nüchternen Menschen durch Anblick eines essenden Menschen die Auslösung von Magenkontraktionen. Dies bleibt nach Atropin bestehen. — Aton. Magen reagieren psych. weniger fein. — Nach *Eserin* fangen künstlich erzeugte Magenkontraktionen früher an als n. (C. r. soc. de biologie 87. 724—27. 22./7. [Juni.*] 1922. Bukarest, II. med. Klinik.) MÜLLER.

Masataka Ohno, *Der Einfluß chemischer Kontraktursubstanzen auf das frische und narkotisierte Froschmagenpräparat*. Alle Stoffe wirken auf Magenmuskelring-

präparate von *Rana temporaria* stärker als auf solche von *Rana esculenta*. Chlf. bewirkt anhaltende Kontrakturen von sehr einheitlichem Typus auch bei narkotisierten oder unerregbar gemachten Präparaten. — HCl bewirkt in Konz. von $\frac{1}{100}$ -n. hohe Kontrakturen; $\frac{1}{500}$ -n. ist gerade noch wirksam; bis hinauf zu $\frac{1}{50}$ -n. treten ebenfalls Kontrakturen auf; bei höherer Konz. ($\frac{1}{10}$ -n. und n.) tritt Verlängerung ein. — $NaOH$ bewirkt auch in den stärksten angewandten Lsgg. (n.) Kontrakturen, die um so länger anhalten, je weniger konz. die Lsg. ist. Höhere Konz. bewirken nach der Kontraktur Erschlaffung. — KCl in isoton. Lsg. bewirkt vorübergehende Kontraktur. — Die Chlf.-Kontraktur wird durch $NaOH$ oder HCl , die HCl -Kontraktur durch $NaOH$ und die $NaOH$ -Kontraktur durch HCl teilweise gel. Durch Narkose oder andere Schädigungen unerregbar gemachte Muskeln können auf HCl u. $NaOH$ noch ganz gute Kontrakturen zeigen, sie sind aber meist schwächer als bei n. Kontrollmuskeln. Im starken Suprareninlsgg. erlischt allmählich die Erregbarkeit. Im isomet. Vers. kann Chlf. und auch $NaOH$ Kontrakturen von annähernd der gleichen Spannung, wie sie im Tetanus auftritt, erzeugen; dagegen ist die Kraftentw. bei der HCl -Kontraktur nur sehr gering. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 362—85. 30/12. [31/8.] 1922. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) ARON.

Kurt Holm, *Untersuchungen am überlebenden menschlichen Wurmfortsatz*. Interess. an 9 frisch exstirpierten menschlichen Wurmfortsätzen zeigten, daß sich diese überlebend in RINGERScher oder TYRODEScher Lsg. ebenso bewegen wie Tierdärme. Suprarenin u. Atropin, O_2 u. $BaCl_2$ wirken auf den überlebenden menschlichen Wurmfortsatz analog u. in gleichen Konz. wie auf überlebende Tierdärme. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 411—14. 30/12. [12/9.] 1922. Hamburg, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

I. Snapper und A. Grunbaum, *Wird die Verzögerung der Hippursäureausscheidung bei mit Nierenschwumpfung einhergehenden Krankheiten durch eine verzögerte Synthese der Hippursäure in den Nieren verursacht?* Die Insuffizienz der Niere, eine konz. Hippursäureausscheidung zu leisten, zeigten Vff. an einem Falle von Schrumpfniere mit Azotämie, indem sie 5 g Na-Benzoat bei eingeschränkter, wie bei reichlicher Zufuhr von W. eingaben. Die Nieren zeigten im allgemeinen Unvermögen, N-haltige Stoffe in großer Konz. auszuscheiden. Es handelt sich nicht um eine Störung in der Hippursäuresynthese, denn es ließ sich die Anhäufung von Hippursäure im Blute nachweisen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 2910—16. 23/12. [Oktober] 1922. Amsterdam.) LEWIN.

Percival Bailey und Frédéric Bremer, *Experimentelle Untersuchungen über Diabetes insipidus und das adiposogenitale Syndrom*. Beim Hunde bewirkt eine minimale Läsion der parainfundibularen Gegend des Hypothalamus eine 2 Tage anhaltende Polyurie. Bei ausgedehnter Läsion bleibt die Polyurie, und es entwickeln sich ferner hypophysäre Kachexie, genitoadipöse Atrophie. Die bleibende Polyurie hat den Charakter des Diabetes insipidus. Auch bei ernierten Nieren wird der Diabetes insipidus hervorgerufen. Die Läsion des Taber cinereum führt zur hypophysären Kachexie mit adiposogenitalen Symptomen und persistierender Polyurie. Dabei war die Hypophyse intakt. (C. r. soc. de biologie 86. 925—27. 6/5.* 1922) LEWIN.

K. Fodor und L. Happisch, *Über die Verschiedenheit der Unterschiedsschwellen für den Geschmackssinn bei Reizzunahme und Reizabnahme*. Bei Prüfung des salzigen Geschmackes wurden Reizzunahmen besser erkannt als Reizabnahmen. Das WEBERsche Gesetz hat bei mittleren Konz. nur beschränkte Gültigkeit. Dagegen stimmt das von PÜTTER aufgestellte Gesetz „Die Unterschiedsschwelle ist eine Exponentialfunktion der Reizintensität“ mit den Ergebnissen der Verss. überein. Je länger das Intervall zwischen der Einw. der beiden Vergleichsreize ist, desto schlechter wird das abgegebene Urteil. Die Unterschiedsschwelle ist daher nicht nur eine

Funktion der Reizintensität, sondern auch der Zeit zwischen den beiden Reizeinw. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 337—47. 30/12. [20/7.] 1922. Wien, Abt. f. allg. u. vergl. Physiol.) ARON.

F. Battelli und J. Martin, *Über die Bildung der Flüssigkeit der Samenbläschen in Beziehung zur inneren Sekretion der Hoden.* (Vgl. BATTELLI u. STERN, C. r. soc. de biologie 86. 755; C. 1922. III. 290.) Die Menge der bei Meer-schweinchen abgeschiedenen Fl. der Samenbläschen steigt mit der wärmeren Jahreszeit u. ist am höchsten im Frühling. Die Unterschiede rühren aber nicht her von äußeren Temperaturwrkgg. an sich, denn vergleichende Verss. bei Zimmertemp. u. schwankenden Außentemp. ergaben die gleiche Menge Fl. Nach Kastration oder Unterbindung des Vas deferens hört die Sekretion in den Samenbläschen auf. Die Injektion von Hodensubstanz regt die B. des Sekrets nicht an. (C. r. soc. de biologie 87. 429—31. 8/7.* 1922. Genf, Lab. Physiol. de l'Univ.) LEWIN.

C. A. Mills, George Mynchenberg, George M. Guest und Stanley Dorst, *Ein aus Körpergewebe erhaltener Blut-Antikoagulant; seine chemische Natur und seine Wirkungsart.* (Vgl. MILLS u. GUEST, Amer. Journ. Physiol. 57. 395; C. 1923. I. 177.) Während n. Lungengewebe ein Globulin liefert, das Blut energ. zur Gerinnung bringt, hat das aus bei Zimmertemp. getrocknetem, dann bei gleicher Temp. sorgfältig mit Bzl. extrahiertem Lungengewebe gewonnene Globulin sehr stark gerinnungshemmende Wrkg. Diese Umwandlung beruht nur auf der gründlichen Entfernung des Phospholipins, gegen welches das zurückbleibende Protein große Bindungsfähigkeit zeigt. Das antikoagulierende Globulin scheint keinen P im Eiweißmolekül zu enthalten; die geringen Mengen, die noch darin gefunden wurden, werden einer Verunreinigung infolge Zers. des Phospholipins unter B. von Glycerin-phosphorsäure zugeschrieben. Aus verschiedenen Geweben und von sehr verschiedenen Tierarten konnte so antikoagulierendes Globulin gewonnen werden, das stärkste aus Schildkrötenleber; auch das n. Leberglobulin, das gegenüber n. Lungenglobulin nur sehr schwach koaguliert, wird durch Entziehung des Phospholipins ein sehr starker Antikoagulant. Das antikoagulierende Globulin vermag sich mit dem freien Endstück des Phospholipins von Gewebsfibrinogen zu vereinigen und dadurch dessen Gerinnungsfähigkeit zu vermindern. Dies zeigt sich darin, daß fast die Hälfte dieses Phospholipins nicht mehr durch Lipoidlösungsmm. entfernt werden kann, während andere Proteine, z. B. die Gewebsalbumine, nicht in dieser Richtung verändernd wirken. Das Gewebsfibrinogen aus Leber, das nur geringe Gerinnungsfähigkeit und nur einen geringen Teil seines Phospholipins in Form von Kephalin hat, reagiert mit dem antikoagulierenden Globulin nur in geringem Umfange. Dessen Wrkg. wird leicht zerstört und wieder ein Gerinnungsförderer gebildet durch Zusatz von Kephalin. Es scheint demnach der Schluß gerechtfertigt, daß die Wrkg. jenes Globulins auf seiner großen Verbindungsfähigkeit gegenüber Kephalin beruht. (Amer. Journ. Physiol. 61. 42—56. 1/6. [6/3.] 1922. Univ. of Cincinnati med. School.) SPIEGEL.

Henri Vignes, *Lecithin und Trächtigkeit.* Trächtige Weibchen zeigen eine bedeutende Verarmung an Lipoid-P. Die Foeten waren erheblich reicher an Lecithin als die Mutter. Die Lecithinämie während der Trächtigkeit ist wohl eine Folge der Lecithinmobilisierung. (C. r. soc. de biologie 87. 417—18. 8/7.* 1922.) LE.

Paul E. Howe, *Die Beziehung zwischen dem Alter und der Konzentration der Proteinfraktionen im Blute des Kalbes und der Kuh.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 109; C. 1922. II. 1157.) Untersucht wurden 3 Kälber von ihrer Geburt an 2 bis 3 Monate lang und Färsen und trächtige Kühe im Alter von 6—30 Monaten. Bei den letzteren findet man im allgemeinen keine Schwankungen, nur die Eoglobulinfraktion ist bei den trächtigen Tieren niedriger als bei den jüngeren Tieren, ebenso die Fibrinkonz. Bei den Kälbern beobachtet man stärkere Schwankungen, die

auch von der Ernährung mit Colostrum oder Milch beeinflusst werden. Der Fibrinogengehalt ist unabhängig vom Alter und unterliegt beträchtlichen individuellen Schwankungen. Der Serum-N erreicht erst im Alter von 3—6 Monaten die Werte wie bei ausgewachsenen Tieren, die Gesamtglobuline erst nach 6 Monaten. Der Englobulinwert ist auch bei den Färsen schwankend; Pseudoglobulin I findet man bei Kälbern von 3 Monaten nicht viel, Pseudoglobulin II ist in seiner Menge unabhängig von der Nahrung und in allen Lebensaltern praktisch konstant. (Journ. Biol. Chem. 53. 479—94. August [30/6.] 1922. Princeton [N. J.], ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.)

SCHMIDT.

J. Gondsmit, *Über die Beziehung zwischen Lipoidstoffwechsel und hämolytischer Anämie*. Ein mit Diabetes vergesellschafteter Fall von perniziöser Anämie bekräftigt nach Vf. die Annahme, daß zwischen dem Blutzerfall u. gewissen Anomalien im Lipoidstoffwechsel ein Zusammenhang besteht. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1398—1408. 23/9. [Juli] Amsterdam.)

LEWIN.

H. Straub und Klothilde Meier, *Blutgasanalysen. IX.*) Der isoelektrische Punkt roter Blutkörperchen verschiedener Säugetiere*. (VIII. vgl. Biochem. Ztschr. 111. 67; C. 1921. I. 160.) Die Unstetigkeit der CO_2 -Bindungskurve tritt bei verschiedenen Tierarten bei verschiedenem pH auf, wodurch sich folgende Reihe ergibt: Meerschweinchen > Pferd, Mensch > Hund, Ziege, Hammel > Schwein > Kaninchen > Rind. Sie stimmt sehr annähernd mit der von KOZAWA (Biochem. Ztschr. 60. 146; C. 1914. I. 1354) durch Best. des isoelekt. Punktes ermittelten überein, wodurch die Annahme, daß jene Unstetigkeit mit Entladungsvorgängen der Zellen zusammenhänge, gestützt wird. Auch nach Flockung der Blutkörperchenstromata, Hämolsierbarkeit, Senkungsgeschwindigkeit, Agglutination durch Waschen in Zuckerlsg., Lipoidgehalt u. Zus. der Binnensalze ergeben sich ähnliche, unter sich aber in Einzelheiten abweichende Reihen. Besonders wird auf das Verhältnis zur O-Dissoziationskurve (vgl. BARCROFT u. CAMIS, Journ. of Physiol. 39. 118; C. 1909. II. 1259) hingewiesen. (Biochem. Ztschr. 134. 606—19. 16/1. 1923. [26/10. 1922.] Greifswald, Med. Klin. der Univ.)

SPiegel.

Edouard Peyre, *Über das Verhältnis der Blutkörperchensedimentierung*. Zwei Blutarten mit der gleichen Zahl von Blutkörperchen geben nicht notwendigerweise das gleiche Sediment. Vf. findet ein Verhältnis für diese Erscheinung in $R_s = V:N$, wobei V das Vol. der sedimentierten Blutkörperchen nach 24 Stdn. in $\frac{1}{100}$ ccm aus 1 ccm Gesamtblut darstellt, N die Zahl der Blutkörperchen im cmm, ausgedrückt in 100000. In patholog. Fällen, wie Carcinom fanden sich Werte von 0,4—0,8. (C. r. soc. de biologie 87. 406—8. 8/7*. 1922.)

LEWIN.

K. J. Feringa und J. de Haan, *Über die Ursachen der Emigration der Leukocyten. I. Methodik und kurze Betrachtungen über die vorläufigen Ergebnisse*. Um die Leukocyten zu gewinnen, wurde erwachsenen Kaninchen 200 g physiol. NaCl-Lsg., der noch 1 g Stärkekleister zugesetzt war, in die Bauchhöhle injiziert und nach einigen Stdn. die Fl. wieder abgesaugt. Die erhaltene Lsg. ist steril, enthält aber, je nach dem Tiere schwankend, mehr oder minder viel Leukocyten. Zusatz von Stärkekleister, Glucose, Gummi arabicum, Serum desselben Tieres hatte auf die in die Lsg. auswandernde Leukocytenmenge keinen Einfluß. Von einer chemotakt. Wrkg. kann nicht die Rede sein. Die Injektion jeder beliebigen Lsg., auch RINGERScher Lsg., Ultrafiltrats von Serum, ruft eine Gleichgewichtsstörung im Körper hervor, welche für die Emigration der Leukocyten verantwortlich sein muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 404—10. 30/12. [27/9.] 1922. Groningen, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

*) Im Original, offenbar irrtümlich, XI. Der Referent.

Emil Liebreich, In-Vitro-Versuche über Eosinophilie. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Blutgerinnung und der Fibrinbildung. Bericht über ein Verf., aus jedem Blute eosinophile Zellen nebst CHARCOT-LEYDENSCHEN Krystallen zu gewinnen. Wesentlich ist das Auffangen in einer Mischung gleicher Teile 14%ig. Gummisuspension u. 2,2%ig. neutraler Na-Citratlsg., Zentrifugieren, so daß beim Stehenbleiben der Zentrifuge (nicht anhalten!) die Blutkörperchen glatt sedimentiert sind u. gewisse Gerinnungserscheinungen an der obersten Schicht des Sedimentes schon wahrnehmbar werden, die überstehende Plasmasäule aber noch fl. genug bleibt, um sie ohne Schwierigkeit durch eine Spitzenkanüle absaugen zu können, Zurücklassen einer ca. 1—2 mm hohen Plasmaschicht. An der obersten Schicht des Sedimentes spielen sich dann 3 Phasen ab: 1. Kein Gerinnungszeichen oder nur Andeutung einer Trübung, die, anfangs an der Leukocytschicht lokalisiert, sich bald weiter verbreitet. — 2. Die immer deutlicher werdende Trübung nimmt auch die verbliebene geringe Plasmaschicht ein, diese mit den Leukocyten in eine einzige gelatinöse, immer dichter werdende Membran verwandelnd. — 3. Die Membran wird fest. — Zur Feststellung der erwähnten Erscheinungen ist nur die 2. Phase zu benutzen. Trägt man hier das oberste Häutchen zwecks Unters. ab, so werden an dem zurückbleibenden Material neue gebildet („Phänomen der sukzessiven Blutgerinnung“). — Auf Grund der näher beschriebenen Erscheinungen u. theoret. Erwägungen gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß zwischen der Muttersubstanz der eosinophilen Zellen (u. der durch Zerfall ihrer Granula entstehenden CHARCOT-LEYDENSCHEN Krystalle) u. dem Fibrin eine enge Beziehung besteht, daß jene („eosinophile Sekretion“ oder „ α -Substanz“) ein Bestandteil des Fibrins ist u. zu denjenigen Stoffen gehört, die, schon im fl. Blute vorhanden, bei der Blutgerinnung auch noch aus den Leukocyten austreten, eventuell produziert werden. (Klin. Wchschr. 2, 194—98. 29/1. Bern, Dermatol. Klin.) SPIEGEL.

J. Koopman, Über einige physikalische Eigenschaften des Blutserums von Gesunden und Kranken. Die Gerinnungstemp. des Blutserums schwankt bei Gesunden zwischen 73,2 und 74,8°. In einer Reihe von Bestst. verschiedene Zeit nach der Nahrungsaufnahme u. nach Probefrühstück verhielt sie sich ziemlich konstant, während der Brechungsindex weitergehende Schwankungen aufwies; es bestand also kein Parallelismus zwischen beiden. Die Aufnahme von W. hatte weder bei Gesunden noch bei Kranken einen Einfluß auf die Gerinnungstemp. Bei Kaninchen zeigte sich aber infolge Hungerns und Entziehung von W. eine Senkung der Gerinnungstemp., während der refraktometr. Wert stieg. Bei verschiedenen patholog. Zuständen, wie Lues, Magengeschwür, Gallensteinen fand Vf. in der Gerinnungstemp. keine Abweichung. Bei Diabetes zeigten sich nur geringe Schwankungen, im Coma eine erheblichere Senkung, doch nicht immer. Unter Tuberkulosefällen, die sich meist n. verhielten, fand Vf. zweimal eine sehr hohe Gerinnungstemp. Was die Beziehung dieser zu endokrinen Drüsen betrifft, so zeigten künstlich hypothyreoid gemachte Kaninchen eine Senkung von 74,8 auf 71,8°. Bei BASEDOWSCHER und ADDISONSCHEM Krankheit fand Vf. keine Abweichung von der Norm. Der Immunisierungsvorgang hat keinen Einfluß auf die Gerinnungstemp. Bei Nierenkranken ermittelte Vf. sehr hohe Gerinnungstemp., etwa von 80,3 bis zu 90,4°. Hohe Werte stellen eine schlechte Prognose. Unter den Blutkrankheiten zeigt nur die perniziöse Anämie eine Tendenz zu hohen Gerinnungstemp. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. I. 264—75. 20/1. 1923. [December 1922.] s'Gravenhage.) LEWIN.

H. Chabanier, Marg. Lebert und Lobo-Onell, Über den Zustand der Harnsäure im Blutserum. Vf. haben Blutserum von Gesunden, Gichtkranken u. Nephritikern nach der Methode von MICHAELIS und RONA gegen isoton. Lsgg., die Harnsäure in verschiedener Menge enthielten, dialysiert u. nach ca. 10 Stdn. die Harnsäure colorimetrisch bestimmt. Auf Grund dieser Verss. kommen sie zu dem

Schluß, daß sich die Harnsäure in allen Fällen frei im Blut vorfindet. (C. r. soc. de biologie 87. 1269—70. 16/12.* 1922.) SCHMIDT.

L. Panisset und J. Verge, *Die Formolgelatinierung der Sera tuberkulöser Kälber*. Die Rk. von GATÉ u. PAPACOSTAS ist nicht spezif. Erhitzen oder Aufbewahren der Sera auf Eis scheint die Gelatinierung durch Formol zu begünstigen. (C. r. soc. de biologie 87. 667—69. 22/7. 1922.* Alfort, Vet.-Schule.) MÜLLER.

E. Nicolas, *Die Gelatinierung von Plasma durch Formaldehyd*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 11; C. 1922. I. 899.) Plasma gelatiniert schneller als Serum infolge des Gehalts an Fibrinogen. Dieses spielt bei der Formolgelatinierung neben Serumglobulin eine wichtige Rolle. (C. r. soc. de biologie 87. 669—71. 22/7. 1922.* Alfort, Vet.-Schule.) MÜLLER.

E. Nicolas, *Die Wirkung des Formaldehyds auf Fibrinogenlösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die in reinen Fibrinogenlsgg. durch Formol erzeugten Flocken haben eine schwammige, netzartige Struktur wie Fibrin. Wenn die Lsgg. mehrere Tage gestanden haben und Thrombin nicht mehr fällen, versagt auch die Formolfällung, obwohl sie noch bei 56° gerinnen und durch 75%ig. NaCl-Lsg. gefällt werden. (C. r. soc. de biologie 87. 671—72. 22/7. 1922.* Alfort, Vet.-Schule.) MÜLLER.

J. L. A. Peutz, *Über die Eigenschaft des Serums, Trypanosomen zu töten, und ihre Bedeutung für die Klinik*. In Unterss. mit Trypanosoma Brucei stellte Vf. fest, daß Menschenserum eine trypanosomicide Substanz besitzt, die thermolabil ist u. lyt. wirkt. Die Ascitesfl. von Leberleidenden ist nicht trypanocid. Das trypanolyt. Vermögen menschlichen Serums nimmt ab oder verschwindet bei Krankheiten, besonders bei tiefgreifenden Störungen, wie Leberkrankheiten. Glucose war weder in vitro noch in vivo von irgendwelchem Einfluß auf die Trypanosomen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. II. 1544—50. 30/9. [August] 1922. s'Gravenhage, R. K. Ziekenhuis.) LEWIN.

Nicolaas Albert Bolt und Pieter Anton Heeres, *Über den Einfluß der Milch auf Erythrocyten*. (Biochemical Journ. 16. 754—64. [3/10.] 1922. Groningen, Physiol. Lab. — C. 1923. I. 622.) LEWIN.

H. Depla, *Zum Antigenwert des Hämoglobins*. (Vgl. CHODAT, C. r. soc. de biologie 85. 735; C. 1922. I. 379.) In Verss. an Kaninchen wurde nachgewiesen, daß Injektionen von Hämoglobin nicht zur B. von Hämolyisin führen. (C. r. soc. de biologie 87. 333—85. 1/7. [24/6.*] 1922. Löwen, Lab. de Bactériol. de l'Univ.) LEWIN.

Marcel Leger und A. Baur, *Versuch über die Vaccination gegen Pest auf oralem Wege*. Die Vaccination war bei einigen Säugetieren nach Verabfolgung eines sehr virulenten Pestbacillus erfolgreich. (C. r. soc. de biologie 87. 444—46. 8/7.* 1922.) LEWIN.

Cornelia de Lange und J. C. Schippers, *Aktive Immunisierung gegen Diphtherie*. An einer kleineren Zahl von Fällen konnten VfF. nach dem Vorgange von PARK u. ZINGHER mittels Diphtherietoxins Immunität erzielen. Der negative Ausfall der SCHICKSchen Rk. beweist, daß das Individuum genügend Antitoxin besitzt, um sich gegen Diphtherie zu schützen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67. I. 145—50. 31/1. 1923. [Dez. 1922.] Amsterdam, EMMA-Kinderziekenhuis.) LEWIN.

René van Saceghem, *Die Serotherapie in der Behandlung der Trypanosomiasis*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 515; C. 1922. I. 1056.) Es wird weiterhin der Erfolg einer Immunisierung gegen Trypanosoma Ruandae bestätigt. (C. r. soc. de biologie 86. 981—84. 6/5. [29/4.*] 1922. Lüttich, Clin. med.) LEWIN.

Vald. Adersen, *Experimentelle Untersuchungen über Antidruseserum*. Sera verschiedener Herkunft wurden ausgewertet. In einem Falle wurde ein drusekrankes Kaninchen durch Injektion von 2 ccm Antidruseserum 10 Stdn. nach der

Infektion geheilt. (C. r. soc. de biologie 87. 470—72. 8/7. [15/6.*] 1922. Kopenhagen, Hochschule f. Tierarzneikunde.) LEWIN.

S. Metalnikow, *Anaphylaxie und Immunität*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 202; C. 1922. III. 1315. Vgl. auch METALNIKOW u. GASCHEN, Ann. Inst. Pasteur 36. 233; C. 1922. III. 644.) Vf. betrachtet Anaphylaxie und Immunität als den Ausdruck der Hypersensibilität der Zellen. Als Beweis hierfür nimmt er seine Verss. an Rauen, neue Verss. an Meerschweinchen mit *Myobacterium tuberculosis piscicola* u. zahlreiche Beispiele aus der Literatur. (Ann. Inst. Pasteur 36. 632—45. Sept. 1922. Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Studien über den Verlauf des Gesamt- und des Zellgaswechsels im anaphylaktischen Shock*. I. Mitteilung. Im anaphylakt. Shock waren bei Meerschweinchen der Gesamtgaswechsel u. die Gewebsatmung stark herabgesetzt. Die herabgesetzte Gewebsatmung ließ sich aber nicht, wie z. B. bei der alimentären Dystrophie, durch Hefe, Kleie usw. in die Höhe treiben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 487—98. 21/7. [9/3.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über das Wesen des anaphylaktischen Shocks*. II. Mitteilung. *Untersuchungen über den Gesamt- und den Gewebsgaswechsel im anaphylaktischen Shock bei Tauben*. (Vgl. vorst. Ref.) Tauben wurden durch intramuskuläre Injektionen von Rinderplasma sensibilisiert, dann wurde durch Reinjektion ein anaphylakt. Shock hervorgerufen, dessen einzig sicheres Zeichen die Senkung der Temp. ist; n. Tauben sterben nur selten im anaphylakt. Shock, die individuellen Unterschiede sind bei ihnen lange nicht so stark wie bei Meerschweinchen. Etwa entsprechend der Temp. sinkt nach der Reinjektion der Gaswechsel ziemlich rasch u. sehr beträchtlich, bleibt mehr oder weniger lange auf dem Tiefstand, um dann ziemlich rasch wieder anzusteigen. Der Herzmuskel u. die übrige Muskulatur der anaphylakt. Tiere zeigen eine herabgesetzte Gewebsatmung. In besonders hohem Grade ist die Atmung der Gehirnsubstanz vermindert, die der Leberzellen nur wenig. Nach der ersten Rinderplasmainjektion sinkt die Temp. auch etwas, ebenso der Gesamtgaswechsel, jedoch meist viel weniger als im anaphylakt. Shock. Nach einmaliger Plasmainjektion ergab die Gewebsatmung beim Herzmuskel, der übrigen Muskulatur u. der Leber n., nur beim Gehirn leicht herabgesetzte Werte. Die im anaphylakt. Shock zur Beobachtung kommenden Erscheinungen sind nicht allein in Veränderungen des Blutplasmas begründet, es liegen auch schwere Störungen des Zellstoffwechsels vor, die eine bedeutsame Rolle spielen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 429—39. 24/10. [5/6.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über das Wesen des anaphylaktischen Shocks*. III. Mitteilung. *Zugleich ein Beitrag zum Studium des Wesens der alimentären Dystrophie*. (II. vgl. vorst. Ref.) Mit geschliffenem Reis ernährte Tauben werden durch die Reinjektion viel schwerer geschädigt als n. ernährte Tauben. Es trat ein viel stärkerer Temperatursturz ein, die Tiere starben sämtlich im Laufe des anaphylakt. Shocks, u. zwar nicht plötzlich, sondern im Verlauf eines Tages, während von den n. ernährten Tieren alle, bis auf einen, den Shock überstanden. Hungernde und n. ernährte Tauben in schlechtem Ernährungszustande verhalten sich wie n. Tiere. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 440—43. 24/10. [12/6.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Emil Aberhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Studien über das Wesen des anaphylaktischen Zustandes*. IV. Mitteilung. *Untersuchungen über das Brechungsvermögen des Serums vor und nach der Erstinjektion von blutfremdem Eiweiß und nach dessen Reinjektion*. (III. vgl. vorst. Ref.) Nach parenteraler Zufuhr blut-

fremden Eiweißes zeigt das Drehungsvermögen des Plasmas von Kaninchen keine Änderung, das Brechungsvermögen aber eine Zunahme; nach der Reinjektion sind diese Erscheinungen quantitativ stark gesteigert. Der Zusatz des artfremden Serums außerhalb des Tierkörpers ruft solche Veränderungen im Brechungsvermögen nicht hervor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 85—88. 29/11. [10/8.] 1922. Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

P. Mendeleeff, *Schwankungen in der Wasserstoffkonzentration des Serums beim anaphylaktisierten Tier.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 504; C. 1922. I. 1057.) Das Maximum der Sensibilisierung fällt zusammen mit einem Maximum der Alkalinität. Während p_H 2 Stdn. nach der 1. Injektion 6—8 betrug, war der Wert nach 12 Tagen 8. Nach Sensibilisierung mit Milch war die $[H^+]$ 1×10^{-8} . Dieser Zustand des Serums war sehr labil, denn beim Stehenlassen fiel p_H innerhalb 24 Stdn. auf 5,2. (C. r. soc. de biologie 87. 391—92. 1/7. [24/6.*] 1922. Brüssel Lab. de physiol. anim. de l'Univ.) LEWIN.

P. Mendeleeff, *Über die Spezifität der anaphylaktischen Phänomene und die Wasserstoffionenkonzentration der Sera.* (Vgl. vorst. Ref.) Der anaphylakt. Shock geht mit einer charakterist. Senkung der p_H des Serums einher, die auch in vitro nach Behandlung des Serums mit Agar nachzuweisen ist. Das trifft auch für die Anaphylaktisierung mit Milch oder mit Pepton zu. Es handelt sich um ein im Hinblick auf das benutzte Kolloid streng spezif. Phänomen. (C. r. soc. de biologie 87. 393—94. 1/7. [24/6.*] 1922. Brüssel, Lab. de physiol. anim. de l'Univ.) LEWIN.

P. Mendeleeff, *Wasserstoffionenkonzentration mit Aktivität des Bordetschen anaphylaktischen Serums.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Schwankungen von p_H im Agarserum sind von der Temp. abhängig, bei der die Rk. stattfindet. Die Temp. muß so niedrig sein, daß der Agar eine vom Serum verschiedene Phase darstellt. In der Wärme bleibt die charakterist. Senkung von p_H aus. Bei der Rk. zwischen Serum und Agar wird zunächst ersteres seinem isoelekt. Punkt entgegengeführt, nimmt dann seine ursprüngliche $[H^+]$ an, während p_H des Agars sinkt. (C. r. soc. de biologie 87. 394—96. 1/7. [24/6.*] 1922. Brüssel, Lab. de physiol. anim. de l'Univ.) LE.

Léon Képinow und A. Lanzenberg, *Schilddrüse und Anaphylaxie.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 204; C. 1922. I. 1057.) Es bestätigt sich die ausschlaggebende Rolle der Schilddrüse in der Entstehung der Anaphylaxie. Nach Entfernung der Schilddrüse lassen sich Kaninchen passiv sensibilisieren. Nach vorbereitender Seruminjektion enthält das Serum thyreopriver Tiere keine die passive Anaphylaxie erregende Substanz. (C. r. soc. de biologie 86. 906—08. 6/5.* 1922. Inst. PASTEUR.) LE.

Léon Képinow, *Nebennieren und Anaphylaxie.* (Vgl. KÉPINOW und LANZENBERG, vorst. Ref.) Bei partieller Ausschaltung der Nebennieren werden Meerschweinchen empfindlicher gegen anaphylakt. Sensibilisierung. Das Verh. hinsichtlich der passiven Anaphylaxie zeigt bei den Tieren mit Nebenniereninsuffizienz keine Veränderung. (C. r. soc. de biologie 87. 327—29. 1/7.* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.

Léon Képinow, *Über Anaphylaxie bei thyreopriven Tieren nach Fütterung mit Schilddrüse.* (Vgl. vorst. Ref.) Thyreoprive Tiere erlangen durch Fütterung mit Schilddrüse wieder die Fähigkeit, aktiv sensibilisiert zu werden. Das Serum dieser Tiere wird wieder zur Hervorrufung passiver Sensibilisierung geeignet. (C. r. soc. de biologie 87. 409—11. 8/7.* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.