

## A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

**Jan Zawidzki**, *Über die Entwicklung der Chemie in Polen*. Vf. schildert in einem kurzen Abriß die geschichtliche Entw. der chem. Wissenschaft in Polen. (Roczniki Chemji 1. 43—50. 1921.) LORIA.

**Raoul Pänitsch**, *Karl Hassack †. 9/12. 1861 bis 30/10. 1922*. Nachruf auf den Direktor der Bundeshandelsakademie in Graz, der sich namentlich auf dem Gebiete der Warenkunde mit Erfolg betätigt hat. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 156—57. 1/12. 1922. Graz.) RÜHLE.

**G. Quesneville**, *Laurent Naudin †. 1845—Juli 1921*. Nachruf auf den bekannten industriellen Chemiker und Zusammenstellung seiner Veröffentlichungen. (Moniteur scient. [5] 12. 232—37. Nov. 1922.) RÜHLE.

**Hans Hagenbach**, *Traugott Sandmeyers Forschungen und Erfindungen*. Ausführliche Darstellung des Lebenswerks des am 15/9. 1854 geborenen, am 9/4. 1922 gestorbenen schweizer Chemikers nebst chronolog. Reihenfolge seiner Publikationen und Patentschriften. (Helv. chim. Acta 6. 134—86. 1/2. 1923. [22/12. 1922.] Basel, Lab. d. I. R. GEIGY A.-G.) HABERLAND.

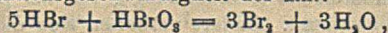
**A. W. Browne** und **A. B. Hoel**, *Einige neue Vorlesungsversuche mit Stickstoffwasserstoffsäure und Aziden*. 1. Zu 5 ccm konz. HJ (D. 1,5) gibt man 1 ccm einer 1%ig.  $\text{HN}_3$ . Nach der Gleichung  $\text{HN}_3 + 2\text{HJ} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 2\text{J}$  werden  $\text{N}_2$  und J frei. — 2. In ähnlicher Weise reagiert konz. HCl mit der Lsg. von  $\text{HN}_3$  beim Kochen:  $2\text{HCl} + \text{HN}_3 = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 2\text{Cl}$ . — 3. Man erwärmt ein inniges Gemisch je 0,5 g  $\text{KN}_3$  u.  $\text{MnO}_2$  in einer Porzellanschale, über die man eine größere gestülpt hat, vorsichtig über einer kleinen Flamme, so daß die Rk. in 30—60 Sek sich vollzieht. Die Hauptrk. verläuft in folgenden 3 Stufen:

$2\text{KN}_3 = 2\text{K} + 3\text{N}_2$ ;  $\text{MnO}_2 + 2\text{K} = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{MnO}$ ;  $\text{K}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{O}_2 = \text{K}_2\text{MnO}_4$ .

Durch eine Nebenrk. bildet sich  $\text{NH}_3$ . — 4. Noch feuchtes  $\text{AgN}_3$  wird auf Filtrierpapier gebracht, das man vorher mit einer 5%ig. wss. Lsg. von  $\text{KN}_3$  befeuchtet hat, und nach dem vollständigen Trocknen entzündet man das Ende des Streifens, das vom  $\text{AgN}_3$  am weitesten entfernt ist, mit einer kleinen Flamme. Wendet man  $\text{KNO}_3$  an Stelle von  $\text{KN}_3$  an, so schreitet die Flamme etwa doppelt so schnell fort. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2116—19. Okt. [18/5.] 1922. Ithaca [New York], CORNELL Univ.) SONN.

**Victor Trkal**, *Eine allgemeine Bedingung für die Quantelung der bedingt periodischen Bewegungen mit Anwendung auf das Bohrsche Atom*. Vf. leitet einen Ausdruck für die (klassische) Gesamtenergie, sowie ein Variationsprinzip zu ihrer Quantelung ab. An verschiedenen Beispielen wird gezeigt, daß sich auf dieser Grundlage in speziellen Fällen die von PLANCK, BOHR, SOMMERFELD und anderen erhaltenen Formeln für die Gesamtenergie errechnen lassen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 80—90. 23/5. [14/2.] 1922.) KYROPOULOS.

**A. L. Th. Moesveld**, *Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen*. Es wird der Einfluß des Druckes von 1 bis 1500 Atm. auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Rk.:



welche von einer positiven Volumänderung begleitet ist, bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird aus Leitfähigkeitsmessungen nach der Methode von

COHEN und KAISER (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 338; C. 1915. I. 1355) mittels einer Brückenordnung ermittelt. Die verwendeten Lsgg. wurden aus 40% HBr, bezw. aus KBrO<sub>3</sub> durch Umsetzung mit BaCl<sub>2</sub> und weitere Umsetzung des Ba(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hergestellt. Dabei mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß alles Ba ausgefällt wurde, da ein Milliäquivalent Ba(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um 25% hervorruft. Die Rk. selbst verläuft tetramolekular. Nach einer Korrektur, die infolge der Kompressibilität und der Volumabnahme an den experimentellen Werten notwendig war, ergaben sich für 1—1500 Atm. zwischen 1—39° folgende Resultate: (I. Temp., II. Druck, III. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, IV. Abnahme der Konstanten in % von dem Wert, den sie bei 1 Atm. aufweist):

I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
1°	1	25,60	—	25°	1	195,0	—
1°	1500	21,26	16,9%	25°	500	184,4	5,4%
15°	1	83,9	—	25°	1000	179,9	10,3%
15°	500	79,4	5,3%	25°	1500	166,6	14,6%
15°	1000	74,6	11,1%	39°	1	634,6	—
15°	1500	71,3	15,0%	39°	1500	538,8	15,6%

Der Druckkoeffizient ist also negativ und in diesem Intervall von der Temp. unabhängig. Bei der von COHEN und KAISER (l. c.) untersuchten Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats ist er dagegen positiv. Eine Druckerhöhung von 500, 1000, 1500 Atm. bringt bei dieser Rk. eine Geschwindigkeitszunahme von 11,9%, 25,5% und 37,4%. Daraus schließt Vf., daß der Druck einen spezif. Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt und daß die Resultate nicht allein den sekundären Wrkgg. durch Veränderung der äußeren Bedingungen zuzuschreiben sind. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 195 bis 212. 10/8. [Mai] 1922. Utrecht, VAN'T HOFF Lab.)

BECKER.

J.-A. Muller, Über den Grad der molekularen Polymerisation beim kritischen Zustande. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 34—36. Jan. 1923. [25/11. 1922.] — C. 1923. I. 388.)

BEHRLE.

H. Hartridge und R. A. Peters, Oberflächenspannung und Wasserstoffionenkonzentration. Die Best. der Oberflächenspannung erfolgte nach 3 Methoden: 1. durch Ermittlung der capillaren Steighöhe; 2. durch Best. des Tropfengewichts; 3. nach einer von RAYLEIGH (Philos. Magazine 30. II. 386) angegebenen Methode, die auf der Erzeugung von Wellen an der Grenzfläche der beiden fl. Phasen beruht, deren Wellenlänge mittels eines opt. Verf. gemessen wird. Die Apparatur ist von Vf. modifiziert und im Original abgebildet. Zur Berechnung der Oberflächenspannung in Dynen ( $T$ ) aus der Wellenlänge ( $\lambda$ ) und der zur Erzeugung der Wellen erforderlichen Stöße der Schüttelapparatur pro Sekunde ( $p$ ) benutzten Vf. eine in Anlehnung an LAMB abgeleitete Formel:

$$T = \frac{\lambda^3 \cdot p^2 \cdot (\rho + \rho')}{2\pi} - \frac{\lambda^2 \cdot g \cdot (\rho' - \rho)}{(2\pi)^2},$$

worin  $\rho$  und  $\rho'$  die D.D. der beiden Phasen,  $g$  die Erdbeschleunigung bedeuten. Die so gefundenen Oberflächenspannungen waren stets etwas niedriger als die nach den beiden anderen Methoden bestimmten, zeigten aber bei den Reihenverss. denselben Gang wie diese.

Die Oberflächenspannung zwischen *KW-stoffen* und *Alkoholen* einerseits, *W.* bzw. *wss. Pufferlsgg.* andererseits ist unabhängig von der  $[H]$ . Sie wird lediglich von ihrer chem. Konst. bestimmt. Anders verhalten sich die *Fette* und *Fettsäuren*. Bei ihnen nimmt die Oberflächenspannung bei steigendem  $pH$ , also bei einer Verschiebung der Rk. nach der alkal. Seite ab. Des weiteren hängt sie einerseits

von der Konz. der Pufferlsgg. ab, andererseits (bei Anwendung von Benzollsgg. der Fette oder Fettsäuren) von der Konz. dieser Lsgg. Aber auch die Natur der Puffersubstanz hat einen beträchtlichen Einfluß auf die Größe der Oberflächenspannung. So ist die Oberflächenspannung von *Ölsäure* gegen *Phosphatlsgg.* kleiner als gegen *Boratlsgg.* von dem gleichen  $p_H$ . Verwendet man hingegen statt der reinen Säure eine Benzollsgg. derselben, so beobachtet man das umgekehrte Verh., u. zwar ist der Unterschied viel kleiner, während eine Lsg. der Säure in Olein sich wie die reine Säure verhält. Die Oberflächenspannung von Olein oder Oleinbenzollsgg. gegen diese Pufferlsgg. ist unabhängig von der Natur der Puffersubstanz. Das abweichende Verh. der Ölsäure kann nicht auf eine Seifenbildung an der Grenzfläche zurückgeführt werden, da sie eine Erniedrigung der Oberflächenspannung zur Folge haben müßte. Sie dürfte vielmehr auf sauer reagierende Verunreinigungen zurückzuführen sein, die die Base binden und so eine Erhöhung des  $p_H$  an der Grenzfläche bewirken. Denn die untersuchten Ölsäurepräparate reagierten sauer gegen Lackmus, während die reine Säure neutral sein muß. Ferner verhielt sich sorgfältig gereinigte Ölsäure wie das Olein. Schließlich bewirkte ein geringer Zusatz von Essigsäure zu diesem sorgfältig gereinigten Präparat dieselben Erscheinungen, die an den Rohprodd. beobachtet worden waren. — Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Oleins gegen W. von der  $[H]$  blieb auch nach sorgfältigster Reinigung des Öles in gleichem Maße bestehen. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Angaben von DONNAN (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 42; C. 1900. I. 243), ohne daß es gelang, die Ursache dieses Unterschiedes aufzuklären. — Die Abnahme der Oberflächenspannung von Fetten und Fettsäuren gegen W. bei alkal. Rk. beruht auf Seifenbildung an der Grenzfläche der beiden Phasen, da sie auch eintritt, wenn man Lsgg. von Alkalisalzen schwacher Säuren anwendet, dagegen ausbleibt bei Lsgg. von Alkalisalzen starker Säuren, oder wenn man der NaOH  $CaCl_2$  zusetzt. Die im letzten Falle gebildete Ca-Seife kann infolge ihrer geringen Löslichkeit keinen merklichen Einfluß auf die Oberflächenspannung ausüben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 101. 348—67. 1/7. [21/3.] 1922. Cambridge, Physiol. u. biochem. Lab.)

OHLE.

**Pierre Lesage**, *Untersuchungen zum Studium der Bewegung von Flüssigkeiten in Zellmassiven*. Vf. beschreibt Verss., die er mit Zellen aus Stoff oder Blasenhaut, teilweise imprägniert mit Acetylcellulose oder  $Cu_2Fe(CN)_6$  oder beiden, und dest. W. teilweise Zuckerslgg. verschiedener Konz. angestellt hat. Es scheint, als ob bei den mit  $Cu_2Fe(CN)_6$  behandelten Membranen die Exosmose schwieriger, die Verdunstung aber leichter vor sich geht als bei den unbehandelten Membranen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 47—50. 3/7.\* 244. 24/7. 1922.)

SCHMIDT.

**H. Weiss und P. Henry**, *Der Einfluß der Zeit auf die Durchdringung fester Körper durch chemische Reaktion*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 292; C. 1922. I. 1136.) Um den zeitlichen Verlauf der Diffusion zweier Metalle bei konstanter Temp. festzustellen, wurden die Legierungen *Cu-Sb* und *Ag-Sb* untersucht. Die zu kleinen Zylindern von 6 mm Durchmesser abgedrehten Metallblöcke wurden in einer Stahlröhre durch Hammerschläge aufeinander gepreßt und dann in einem Thermostaten stehen gelassen. Die Dicke der Schicht, in welcher Diffusion stattgefunden hatte, wurde nach dem Durchschneiden der Blöcke mikroskop. bestimmt. Vf. zerlegen nun die Zeit  $d\Theta$ , welche notwendig ist, um eine Diffusionsschichtdicke  $dx$  zu erzielen, in 2 Teile. 1. Die Dauer der chem. Rk., wenn sich die Moleküle der beiden Metalle berühren und 2. die Zeit, welche die Moleküle brauchen, um durch die schon gebildete Schicht zu diffundieren. Es ergibt sich daher der Ausdruck  $d\Theta = (m + nx) dx$ . Die experimentellen Ergebnisse ließen sich dagegen sämtlich in eine Form  $\Theta = \frac{n}{2} x^2$  einreihen, welche zeigt, daß die

Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Für 475° betrug z. B. bei Ag Sb die Schichtdicke der Diffusionszone nach 2, 12, 72 und 360 Stdn. 0,38, 0,98, 2,15 und 4,9 mm. Daraus berechnet sich  $\frac{n}{2} = 14,2$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1421—23. 29/5.\* 1922.) BECKER.

**W. B. Hardy** und **Ida Doubleday**, *Grenzschmierung*. — *Der Temperaturkoeffizient*. Das Untersuchungsverf. ist bereits früher (Proc. Royal Soc. London, Serie A 100. 550; C. 1922. IV. 514) beschrieben worden. Es sollte die Wrkg. der Temp. zwischen 15 und 110° bestimmt werden. Diese konnte die Reibung beeinflussen durch Änderung des Zustandes der festen Oberflächen oder des Schmiermittels. 1. Es zeigte sich zunächst, daß Glasoberflächen durch verhältnismäßig geringe Steigerungen der Temp. gründlich geändert werden, infolgedessen fällt der Reibungskoeffizient beim Steigen der Temp. Quarz zeigte nach der Reinigung mit Chromsäurelsg. dasselbe Verh. wie Glas, erst wenn der Quarz nach der Reinigung mit CrO<sub>3</sub> noch unter W. heftig mit den Fingern abgerieben wurde, fiel der Koeffizient nicht mehr mit dem Steigen der Temp. Auch Stahl u. Bi zeigten zwischen 15 und 110° keine Änderung des Reibungskoeffizienten. — 2. Bei den Verss. mit den früher (l. c.) genannten Schmiermitteln wurde festgestellt, daß die Reibung unabhängig von der Temp. war, wenn das Schmiermittel in der Versuchsspanne von 15—110° fl. war. War es dagegen zum Teil fest, d. h. lag F. zwischen 15 u. 110°, so fiel die Reibung mit steigender Temp. bis zum F. und zwar bis auf Null; nach völligem Schmelzen des Schmiermittels stieg sie plötzlich wieder auf einen höheren Wert, als sie vorher erreicht hatte, u. blieb konstant bis 110°. Diese Diskontinuität erklärt sich daraus, daß die gemessene Reibung unterhalb des F. die Reibung des Schmiermittels selbst ist, die mit der Temp. bis zum F. fällt; oberhalb F. ist die gemessene Reibung die Reibung der aufeinander gleitenden festen Oberflächen, die nur mit einem Ersthütchen des betreffenden Schmiermittels überzogen sind. Wegen der Ergebnisse im einzelnen und sonstiger Einzelheiten vgl. Original. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 101. 487—92. 1/9. [20/6.] 1922.) RÜHLE.

**Clemens Schaefer** und **Georg Heisen**, *Experimentelle Beiträge zur Strömung von Flüssigkeiten in Röhren*. Es werden die Strömungsversuche SORKAUS (Physikal. Ztschr. 13. 805; C. 1912. II. 1175) mit einem bestimmten Material (Chlf. [KAHLBAUM]) wiederholt, alle in Betracht kommenden Größen genau bestimmt. Vf. benutzen eine ähnliche Versuchsanordnung wie SORKAU. Aus der Gegenüberstellung von beobachteten und berechneten Werten ergibt sich, daß Experiment und Theorie übereinstimmen. Mit Bezug auf die molekulare Rauigkeit als Ursache der Turbulenz wird die Frage aufgeworfen, ob nicht die molekulare Struktur der strömenden Fl. selbst für den Eintritt der Turbulenz verantwortlich gemacht werden kann. Zu diesem Zwecke haben Vf. einige Verss. gemacht, indem sie künstlich Inhomogenitäten in die Fl. einführten, also gewissermaßen die molekulare Struktur der Fl. vergrößerten. Ein Einfluß der Inhomogenitäten war nicht nachweisbar, welches Ergebnis zu dem der SCHILLERSchen Verss. (Ztschr. f. Physik 3. 412) passen würde. (Ztschr. f. Physik 12. 165—76. 16/12. [11/10.] 1922. Marburg, Phys. Inst. d. Univ.) WOLF.

**J. B. Katz**, *Weitere Untersuchungen über quellbare Krystalle*. Frühere Unterss. des Vfs. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1910. Nov. Die Gesetze der Quellung, Amsterdam 1917) ergaben für eine Anzahl amorpher Stoffe den Quotienten  $\left(\frac{C}{W}\right)_{i=0}$  in einer Größenordnung von  $10 - 32 \times 10^{-4}$  ( $C$  = Volumkontraktion,  $W$  = Imbibitionswärme,  $i = g W$  in 1 g des amorphfesten Körpers). Für Fl. mit großer Volumkontraktion und großer Mischungs-

wärme liegt  $\left(\frac{C}{W}\right)_{i=0}$  in derselben Größenordnung. Vf. mißt nun noch der früher beschriebenen Methode für krystallisiertes *Edestin* und *Amylodextrin* bei wechselnder Wasseraufnahme die *C*- u. *W*-Werte u. findet für  $\left(\frac{C}{W}\right)_{i=0}$  ebenfalls die Größenordnung  $10^{-4}$ . Volumkontraktion und Imbibitionswärme sind stark positiv und geben, in Abhängigkeit von der Menge des aufgenommenen Imbibitionswassers den amorphen Körpern analoge hyperbol. Funktionen. In ihren Eigenschaften verhalten sich somit die quellbaren Krystalle den amorphen Körpern analog. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 333—36. 10/8. 1922.) BECKER.

F. Sekera, *Das chemische Arbeitsfeld der Kolloidforschung*. Das Kolloidteilchen ist als ein Ballast zu betrachten, der von einem daran befestigten Träger in Lsg. gehalten wird. Die komplexartig mit dem Ballastteilchen verbundenen Ionen erteilen demselben eine elektr. Ladung; ist diese ausgiebig genug, die Teilchen von einander fern zu halten, so bleibt die kolloide Lsg. bestehen. Der Dissoziationsgrad der Komplexverb. bestimmt die Zahl der Ladungen und damit dessen *Stabilität*. Jede Zurückdrängung der Dissoziation, sei es durch Verringerung der *K*. des Dispersionsmittels etwa durch Zusatz von *A*., oder die Ggw. gleicher Ionen oder Erhöhung der Konz. vermindern die Stabilität. Die Elektrolytkoagulation ist eine einfache Ionenrk. zwischen dem die Kolloidteilchen tragenden und dem zugesetzten Elektrolyten. Bei der Rk. zwischen zwei Kolloiden sind beide Elektrolyte Träger von Kolloidteilchen, ihre Vereinigung führt zu den *Adsorptionsverb.* Die *Schutzwrkg.* wird durch die Aufnahme des lösungsstabilen und elektrolytunempfindlichen, solvatisierten Kolloids bedingt. Die *heterogene Katalyse* ist ebenso wie die homogene eine Reaktionskatalyse, indem die den Kolloidteilchen anhaftenden Komplexe eine schnell verlaufende Zwischenrk. bedingen. *Katalysatorvergiftungen* werden durch chem. Umsetzung des Giftes mit den Komplexen der Kolloidteilchen unter *B*. nicht katalysierender Verb. bedingt. Die Ionisation der Kolloide beherrscht auch die *Quellungserscheinungen* und den Vorgang der *Gallertbildung*. Letztere tritt ein, wenn eine Zusammenlagerung stark hydratisierter Teilchen erfolgt, einerlei ob diese auf Verminderung der Löslichkeit oder der Teilchenladung zurückzuführen ist. Je nach dem Grade der Entladung können Übergänge von der klaren Gallerte bis zu gallertartigen Niederschlagsflocken beobachtet werden. — Ersetzt man das *W*. als Dispersionsmittel durch ein nicht ionisierendes, so gelangt man zu *homopolaren Kolloiden*, die nicht ionisiert sind und gegenüber den nicht dissoziierten Lösungsmolekülen den organ. Molekülverb. entsprechen. Hierhin gehören *Zerstäubungssole*, deren Dispersionsmittel äußerst niedrige DEE. besitzen. Sehr häufig sind homopolare und heteropolare Kolloide über einander gelagert und nehmen gemeinsam an der Stabilität der dispersen Phase teil. Alle Aufgaben des Kolloidchemikers führen zu dem einzigen Kernproblem, Lösungsmoleküle an ein Ballastteilchen zu befestigen und sie zu dessen Träger zu machen. (Chem.-Ztg. 47. 69—71. 23/1. Wien.)

GROSZFELD.

G. v. Hevesy, *Über den Materietransport in Krystall und Krystallit*. Es wurde die elektr. Leitfähigkeit eines  $\text{NaNO}_3$ -Krystalls und einer erstarrten  $\text{NaNO}_3$ -Schmelze gemessen. Die bei dem Krystall gefundenen Werte waren durchwegs kleiner als bei dem Konglomerat. Bei  $210^\circ$  betrug das Verhältnis  $\frac{1}{50}$ . Kalkspat und Marmor zeigten dieselbe Erscheinung in derselben Größenordnung. Man kann daher die Leitfähigkeit in einem Krystall nicht aus der Verschiebung von Ionenkolonnen erklären, sondern man kann annehmen, daß der Materietransport an das Auftreten von aufgelockerten Stellen im Gitter gebunden ist, innerhalb welcher ein Platzwechsel von Ionen stattfinden kann. (Ztschr. f. Physik 10. 80—83. 14/6. [27/4.] 1922. Kopenhagen, Univers., Inst. f. theoret. Physik.)

BECKER.

G. v. Hevesy, *Über den Zusammenhang zwischen Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung in elektrolytisch leitenden Krystallen*. Vergleichende Betrachtungen der elektr. und der therm. Leitfähigkeit an Krystallen vom Ionengittertypus zeigen, daß beide Erscheinungen antitab verlaufen, da die Elektrizitätsleitung auf dem Transport materieller Teilchen, die Wärmeleitung auf dem Durchgang elast. Wellen beruht. Maßgebend für beide Erscheinungen ist die Ausflockungstendenz des Krystalls, die um so geringer ist, je abgesättigter und edelgasähnlicher die Verb. (z. B. Halogenverb.) sind. Besteht das Gitter nicht aus Ionen, wie bei dem Schwefel, so kann bei einem sehr geringen Wärmeleitvermögen auch das elektr. Leitvermögen sehr kleine Werte annehmen. (Ztschr. f. Physik 10. 84—88. 14/6. [27/4.] 1922. Kopenhagen, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) BECKER.

Joseph Würschmidt, *Magnetische Anfangspermeabilität, scheinbare Remanenz und Verhalten bei Erschütterungen*. Es wurden die möglichen Veränderungen der Anfangspermeabilität (A.-P.) näher untersucht und für einige Eisensorten gemessen. 29—36%<sub>ig</sub>. Nickelstähle haben, besonders im geglühten Zustande, eine A.-P. von der Größenordnung 1000 bis 2000, also zwei- bis viermal so groß als 5%<sub>ig</sub>. Siliciumstahl, der bisher die höchsten Werte der A.-P. aufwies. (Ztschr. f. Physik 12. 128—64. 2/10. 1922. Essen, Versuchsanstalt F. KRUPP A.-G.) WOLF.

L. Silberstein, *Quantentheorie der photographischen Wirkung*. Die Silberhaloidkörner der Emulsion werden nach ihrer Fläche klassifiziert und eine Verteilungsfunktion der Häufigkeit der einzelnen vorkommenden Flächengrößen formuliert. Entwickelbar soll nach der vom Vf. angenommenen EINSTEINSchen Form der Lichtquantentheorie ein Korn werden, wenn es von einem pfeilartigen Lichtquantum getroffen wird. Ob es getroffen wird, ist eine Frage der Wahrscheinlichkeit, die offenbar um so größer ist, je größer die dem Lichte dargebotene Fläche des Kornes ist. Wird ein Korn an irgendeiner Stelle getroffen, so soll es in seinem ganzen Umfang entwickelbar werden. Dagegen soll die Entw. eines Kornes nicht auf das Nachbarkorn übergreifen können. Es wird sonach eine Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzugeben, welcher Bruchteil der einzelnen Teilchen verschiedener Oberfläche voraussichtlich nach einer gewissen Belichtungsdauer entwickelbar wird. Eine Nebenrolle bei diesen Betrachtungen spielt die Frage nach der etwaigen seitlichen Ausdehnung der Lichtquanten. Doch kommt diese praktisch nicht in Betracht, da die seitliche Ausdehnung jedenfalls gegenüber der Fläche der Körper zu vernachlässigen ist. Qualitativ spricht für die Quantentheorie der photograph. Wrkg. die Tatsache, daß anscheinend völlig gleichartige Körner der gleichen Größe teilweise entwickelbar werden, teilweise nicht. Das Licht verhält sich in dieser Beziehung mehr wie ein aus einzelnen diskreten Tropfen bestehender Regenschauer als wie eine gleichmäßig vordringende Flutwelle. Zur experimentellen Prüfung der Theorie dienen die in der folgenden Mitteilung beschriebenen Vers. von TRIVELLI und RIGHTER. (Philos. Magazine [6] 44. 257—73. Juli [19/1.] 1922. Rochester [New York], EASTMAN KODAK Co.) BYK.

A. P. H. Trivelli und L. Righter, *Vorläufige Untersuchungen über Silbersteins Quantentheorie der photographischen Wirkung*. (Vgl. SILBERSTEIN, Philos. Magazine [6] 44. 257; vorst. Ref.) Die Unterss. über die Entwicklungswahrscheinlichkeit von Emulsionskörnern verschiedener Größe wurden mittels einer AgBr-Emulsion ausgeführt, die mit alkal. Pyrogallol entwickelt wurde. Die Abweichungen der Resultate von der Theorie von SILBERSTEIN liegen innerhalb der Versuchsfehler. (Philos. Magazine [6] 44. 252—56. Juli [24/1.] 1922. Rochester [New York], EASTMAN KODAK Co.) BYK.

G. H. Henderson, *Notiz über einen Versuch, die Zufallsrichtung der  $\alpha$ -Teilchenemission zu beeinflussen*. (Vgl. GLASSON, Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 7; C. 1922. III. 100.) Der  $\alpha$ -Strahlenquelle war eine Ionisationskammer gegenüber-

gestellt, und der Luftdruck im Rohr wurde so eingestellt, daß das Maximum der Ionisationskurve für die  $\alpha$ -Teilchen erhalten wurde. Ein Magnetfeld von 860 Gauß wurde senkrecht oder parallel zum  $\alpha$ -Strahlenbündel angelegt und die Stärke des Ionisationsstromes gemessen. Die Messungen ergaben Übereinstimmung innerhalb 1%, so daß eine Wrkg. des Feldes auf die Teilchenrichtung nicht zu konstatieren war. Dasselbe Ergebnis wurde bei Anlegen eines elektr. Feldes gefunden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 56—58. 23/5. [27/2.] 1922.) KYROPOULOS.

C. D. Ellis, *Die Deutung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlenspektren*. (Proc. Royal Soc. London, Serie A 101 1; C. 1922. I. 1353.) Der typische  $\beta$ -Zerfall schließt sowohl  $\beta$ - als auch  $\gamma$ -Strahlenemission in sich. Der Mechanismus des Vorgangs ist soweit klargestellt, daß zunächst monochromat.  $\gamma$ -Strahlung und das allgemeine Spektrum der  $\beta$ -Strahlen emittiert werden. Diese „Zerfallselektronen“ entstammen dem Kern, und dasselbe gilt mit großer Wahrscheinlichkeit von den  $\gamma$ -Strahlen. Unsicher ist noch der Zusammenhang zwischen dem allgemeinen  $\beta$ -Strahlenspektrum und der  $\gamma$ -Strahlung, und ob das Zerfallselektron zuerst emittiert wird und die  $\gamma$ -Strahlung anregt oder ob die  $\beta$ -Emission der  $\gamma$ -Strahlung folgt. Vf. geht vorläufig von der letzteren Annahme aus und entwickelt seine Auffassung vom  $\beta$ -Zerfall (vgl. Ztschr. f. Physik 10. 303; C. 1923. I. 720). Er schließt seinen früheren Unters. der  $\beta$ -Strahlenspektren von RaB, RaC und ThD ergänzende Unters. der  $\beta$ -Spektren von ThB, RaD und RaB an. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt, und Vf. diskutiert die Zuordnung der gemessenen  $\beta$  Linien zu bestimmten Energieniveaux und bestimmten  $\gamma$  Strahlen. Vf. hebt die Übereinstimmung zwischen den Messungsergebnissen und der  $\beta$ -Zerfallstheorie von RUTHERFORD hervor und setzt sich mit der Theorie von MEITNER (Ztschr. f. Physik 9. 131; C. 1923. I. 629) auseinander. Ein Haupteinwand des Vfs. dagegen ist die Unerklärbarkeit des allgemeinen  $\beta$ -Strahlenspektrums durch diese Theorie. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 121—28. 22/5. [1,5.] 1922.) KYROPOULOS.

A. Druault, *Über die Beugungsspektren, die durch unregelmäßig verstreute runde Körper entstehen*. Zur Erzielung dieser Beugungsringe verwendet Vf. Lycopodium von 29,5  $\mu$  Durchmesser, Getreidemehl von 15,3  $\mu$  und eingetrocknetes menschliches Blut von etwa 8  $\mu$ . Lycopodium erwies sich weniger brauchbar, da die Beugungsringe am kleinsten waren. Dabei ergibt sich, daß die Beugungerscheinung zu einem diffusen Hof auswächst, wenn die Körnchen sehr unregelmäßig gelagert sind, daß dagegen ein definierter Beugungsring entsteht, wenn der Abstand von Korn zu Korn annähernd konstant ist. Eine Beugung im Innern des Mediums findet nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1400—2. 26/12.\* 1922.) BECKER.

M. Maggini, *Die anomale Dispersion in den Sternenspektren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 746; C. 1923. I. 491.) Bei Verwendung eines Spektrographen mit großer Dispersion ist es möglich, die Triplets von Ca und Mg und die Dubletts von K bei Sternen vom Typus B aufzulösen und die Verschiebung der Linien festzustellen, welche durch die anomale Dispersion bewirkt wird. Weiter ist der anomalen Dispersion der nach den Umständen verschiedene Charakter der Linien eines Elements zuzuschreiben. GRAMONT und HEMSALECH (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 356; C. 1922. III. 415) stellten im Mg-Spektrum die Linien 4481 und 4352 fest, welche auch schon im Sternenspektrum aufgefunden waren. Unters. des Vf. an den Mg-Linien zeigen, daß das Studium der anomalen Dispersion einen qualitativen Aufschluß über Veränderungen auf den Sternen geben und zur Prüfung der Theorien von LOCKYER und SCHUSTER dienen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1393—95. 26/12.\* 1922.) BECKER.

Wojciech Świątosławski, *Über die Refraktionskonstanten von F. Eisenrohr*. Der Inhalt der Arbeit ist bereits früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1945; C.

1921. I. 804) mitgeteilt. (Roczniki Chemji I. 104—15. 1921. [März 1920.] Warschau, Polytechnikum, Chem.-physikal. Inst.) LORIA.

Wojciech Świątosławski, *Über die Unstimmigkeit in den Messungen des mechanischen Wärmeäquivalentes*. Vf. weist auf die Unstimmigkeit hin, welche in den bisherigen Bestst. des mechan. Wärmeäquivalentes herrscht. Die Genauigkeit, mit welcher diese Konstante bekannt ist, überschreitet nicht  $\pm 0,2\%$ . Die Resultate der Unterss. von JAEGER u. STEINWEHR (1905—1908) beweisen, daß es Bedingungen gibt, unter welchen die Messungen des Wärmewertes des Calorimeters durch Umwandlung elektr. Energie in Wärme allzu hohe Werte ergeben. Diesen Umstand muß man bei der Bewertung der für das mechan. Wärmeäquivalent erhaltenen Zahlen in Betracht ziehen. Es ist notwendig, die Fehlerquellen zu ergründen und für diese genauen Bestst. die Methode der adiab. Messungen anzuwenden. (Roczniki Chemji I. 171—77. 1921. [Oktober 1920.] Warschau.) LORIA.

Wojciech Świątosławski, *Über die Maßeinheit in der Thermochemie organischer Verbindungen*. (Roczniki Chemji I. 59—103. 1921. — C. 1918. II. 597.) LORIA.

Franz Simon, *Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen*. Der Vf. beschreibt zunächst einige Verbesserungen des NERNST-SCHWERSCHEN App. zur Messung wahrer spezif. Wärmen bei der Temp. des fl.  $H_2$ , wodurch die Genauigkeit der Messung erheblich gesteigert wird. Die Ergebnisse der Messungen, die in ausführlichen Tabellen mitgeteilt werden; sind ausgeführt an  $Hg$ ,  $NH_4Cl$ , Quarzglas, Kupferjodür  $CuJ$ , Lindemannglas [ $10 Li_2BO_3, 2 BeO + 3 B_2O_3$ ], Traubenzucker, Cristobalit  $SiO_2$ , Glycerin  $1,3\%$   $H_2O$ .

Bei  $NH_4Cl$  gilt das  $T^3$ -Gesetz bis  $32^\circ$  sehr scharf; die bei höheren Temp. auftretenden Anomalien erklären sich durch eine Umwandlung, die bei  $241^\circ$  beendet ist. Aus den für Traubenzucker erhaltenen Zahlen wird die freie Energie der physiolog. Traubenzuckerverbrennung unter den für die Pflanze geltenden Bedingungen zu 727000 cal. berechnet, wenig abweichend von dem U-Wert (673700 cal.). Die mit Hilfe des NERNSTschen Wärmethorems berechnete freie Energie der B. von  $CuJ$  stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert überein. Es wird gezeigt, daß bei der Darst. der Atomwärmen komplizierter Verb., z. B. der organ. und der amorphen Substanzen, durch die NERNSTsche Interpolationsformel die Zahl der EINSTEIN-Funktionen gegen die der DEBYE-Funktionen stark zurücktritt. Der allgemeine Verlauf der Atomwärmen organ. Substanzen wird diskutiert und eine Regel für die Energieverhältnisse aufgestellt. Es wird unter Benutzung des NERNSTschen Wärmethorems gezeigt, weshalb bei ihnen in vielen Fällen das BERTHELOTSche Prinzip in guter Annäherung gilt. (Ann. der Physik 68. 241—80. 3/8. 1922. [Jan. 1920 bis Juli 1921.] Berlin, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) GÜNTHER.

B. Seeliger und G. Mierdel, *Über das Strömen von Gasen in Röhren*. Der kinemat. Reibungskoeffizient  $\nu = \frac{\eta}{D}$ , worin  $\eta$  = Zähigkeitskoeffizient im C. G. S.-System, ist für Gase größer als für Fl. Infolgedessen klingt die Bewegung von Gas schneller ab. Die Gasströmung im Rohr von kreisförmigem Querschnitt ist laminar und folgt dem Gesetz von POISEUILLE, das durch die Arbeiten von O. E. MEYER, BRILLOUIN ergänzt ist. Die Gasviscosität errechnet sich nach der Formel von MAXWELL und ist unabhängig von der D. (Gas- u. Wasserfach 65. 618—21. 30/9. 1922. Greifswald, Univ.) KANTOROWICZ.

J. Böeseken, *Die Wechselwirkungstheorie der Katalyse*. Vf. nennt ideale Katalysatoren jene, welche nicht in Zwischenrkk. gebunden wurden. Die eigentliche Katalyse besteht in einer Wechselwrkg. zwischen dem Katalysator und den Molekülen, welche nicht unter B. einer Verb. vor sich geht. Diese Wechselwrkg. kann in einer Veränderung der Elektronenbahnen bestehen. Unter Umständen kann



dies erst eintreten, wenn die Moleküle mit dem Katalysator eine Verb. gebildet haben. Als Beispiel einer Rk., bei welcher die eigentliche Katalyse scharf von einer Verbindungsbildung zwischen Katalysator und reagierenden Molekülen unterschieden werden kann, führt Vf. die Oxydation von Alkoholen unter der Mitwrgk. von Ketonen, die durch Licht aktiviert wurden, an. Wird eine alkoh. Lsg. von Benzophenon im Ultraviolett bestrahlt, so wird der Alkohol zu Aldehyd und W. oxydiert, während das Keton unverändert bleibt. Die Geschwindigkeit dieser Rk. ist von der Konz. des Ketons unabhängig, dagegen dem Quadrat der Lichtintensität und der ersten Potenz der Konz. des A. proportional. Der Prozeß verläuft in folgenden vier Stufen: I. Keton + Licht = Photoketon. II. 2 Photoketon + Alkohol = (Photoketon)<sub>2</sub> · Alkohol. Durch diese Zwischenrk. können zwei H-Atome des A. aktiviert werden. III. (Photoketon)<sub>2</sub> · Alkohol → [(Photoketon)<sub>2</sub> · aktivierter Alkohol]. In diesem Prozeß, der möglicherweise mit Lichtgeschwindigkeit vor sich geht, besteht die eigentliche Wechselwrgk. bei der Katalyse. IV. [2(Photoketon)<sub>2</sub> · aktivierter Alkohol] + O<sub>2</sub> = 4 Keton + 2 Aldehyd + 2 H<sub>2</sub>O. Diese Anschauungen stimmen mit den theoret. Ableitungen SCHEFFERS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 873. [1911]; 22. 1134. [1913]) überein, welcher für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *K* thermodynam. ableitete

$$\ln K = -\frac{E_1 - E}{RT} + B.$$

*E*<sub>1</sub> - *E* ist die Energiedifferenz zwischen den reagierenden Stoffen und dem Zwischenzustand der Rk., *B* eine Konstante und ein Maß für die Entropie, welche nicht von der Art der reagierenden Stoffe abhängt. In der vom Vf. entwickelten Theorie ist die Größe *B* zugleich ein Maß für die Wechselwrgk. bei der Katalyse. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 226—31. 10/8. [Mai]. 1922. Delft.)

BECKER.

**E. van Thiel**, *Der Einfluß eines Katalysators auf die thermodynamischen Größen, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion regeln*. Nach Besprechung der Arbeiten von TRAUTZ und LEWIS wendet sich Vf. der von SCHEFFER abgeleiteten Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (vgl. vorst. Ref.):

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + B$$

zu. Da eine Vergrößerung des Energieinkrements die Reaktionsgeschwindigkeit verringert, eine Vergrößerung des Entropieunterschiedes sie vergrößert, muß man im Gegensatz zu TRAUTZ und LEWIS annehmen, daß die katalysierte Rk. einen Temperaturkoeffizienten haben kann, der größer ist als jener der unter gewöhnlichen Bedingungen verlaufenden Rk. Zur experimentellen Prüfung wird der Verlauf der Acetylierung des *Diphenylamins* bei 0°, 20°, 30°, 40° und 50° mit mehreren Katalysatoren untersucht. Es wird mit einem größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid gearbeitet, so daß die Rk. pseudomonomolekular verläuft. Als Katalysatoren erwiesen sich am brauchbarsten *p*-Brombenzolsulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure. Messungen bei diesen Temperaturen zeigten, daß das Energieinkrement der Rk. bei Gegenwart der Sulfonsäuren fast verdoppelt, während der Faktor *B* mehr als verdoppelt wird. Vf. erklärt die Wrgk. des Katalysators nach der Wechselwirkungstheorie BÖESEKENS. Die Affinität der Sulfonsäure zu den Reaktionskomponenten übt eine richtende Kraft auf diese aus, ohne daß diese Affinität eine festere chem. Bindung bedingen würde. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 232—43. 10/8. 1922.)

BECKER.

## B. Anorganische Chemie.

Victor Lenher, *Einige Eigenschaften des Selenoxychlorids*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 29; C. 1921. III. 87.) Wasserfreies Selenoxychlorid kann

nur bei vorsichtigster Ausschließung von Feuchtigkeit aus trockenem *Selendioxyd* und geschmolzenem *Selen* durch Behandeln mit trockenem  $\text{Cl}_2$  dargestellt werden; es wird unter vermindertem Druck wiederholt dest. Die geringste Spur W. läßt sich nachweisen durch Behandeln mit trockenem *Kobaltcarbonat*, wobei das fast farblose  $\text{SeOCl}_2$  ausgesprochen blau wird und in einem zugeschmolzenen Rohr infolge  $\text{CO}_2$ -Entw. Überdruck auftritt. Die trockenen *Carbonate des Ca, Sr, Cu* und  $\text{Fe}^{II}$  reagieren wie  $\text{CoCO}_3$  mit absol. trockenem  $\text{SeOCl}_2$  nicht. Wasserfreies *Ba-* und *Mg-Carbonat* entwickeln mit wasserfreiem  $\text{SeOCl}_2$  langsam  $\text{CO}_2$ , trockenes  $\text{ZnCO}_3$  rascher, trockenes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sehr langsam; geschmolzenes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  reagiert unter beträchtlicher Wärmeentw. Das allgemeine chem. Verh. des  $\text{SeOCl}_2$  ist das eines Säurechlorides mit chlorierendem und oxydierendem Charakter.  $\text{SO}_2$  reagiert selbst beim Erhitzen des  $\text{SeOCl}_2$  nicht; in Ggw. von W. wird elementares Se gefällt. Trockener  $\text{H}_2\text{S}$  gibt rotbraune Färbung, dann  $\text{HCl}$ -Entw. und gelbes *Selensulfid*, das infolge gleichzeitiger Wärmeentw. in S und rotes Se zerfällt. Fl.  $\text{H}_2\text{S}_2$  reagiert heftig in der Kälte mit  $\text{SeOCl}_2$  unter B. von S und der mit  $\text{H}_2\text{S}$  entstehenden Prodd. Trockenes  $\text{CO}$  wirkt weder bei Zimmertemp. noch bei Temp. bis zum Kp des  $\text{SeOCl}_2$  (177,2°).  $\text{HJ}$ ,  $\text{J}_2\text{O}_5$  und  $\text{KJO}_3$  geben zuerst  $\text{Cl}$  u. später  $\text{JCl}$ , *Kaliumjodat* gibt  $\text{Cl}$  u. in der Wärme  $\text{JCl}$ , *Kaliumbromat* in der Kälte zuerst  $\text{Cl}$ , dann rasch ein Gemisch von  $\text{Cl}$  u.  $\text{Br}$ , *Kaliumpersulfat* in der Wärme langsam  $\text{Cl}$ , *Tellursäure* ebenso wie wasserfreie feste *Selensäure* bei schwachem Erwärmen  $\text{Cl}$ . Von den Metallen sind *Wolfram*, *Tantal* u. *Titan* beständig gegen  $\text{SeOCl}_2$ . Roter und gelber *P* reagieren mit  $\text{SeOCl}_2$  bei gewöhnlicher Temp. energisch. Zur Mäßigung der Rk. wurde gewöhnlicher *P* mit  $\text{SeOCl}_2$  in einem evakuierten Gefäß bei der Temp. von schm. Eis zusammengebracht; hierbei entstehen  $\text{P}_2\text{O}_5$  und die *Selenchloride*  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SeCl}_4$ . Die von MICHAELIS (Jenaische Ztschr. f. Naturw. 6. 79. 86. 93 [1871]) beobachtete B. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{SeCl}_4$  aus  $\text{Se}$  u.  $\text{SeOCl}_2$  konnte nicht bestätigt werden. Mit *Kohlenstofftetrachlorid* reagiert  $\text{SeOCl}_2$  allmählich, insbesondere bei einige Stdn. langem Erhitzen unter B. von  $\text{SeCl}_4$  und *Phosgen*. *Eiweißstoffe* wie *Gladin* aus Weizen, *Zein* aus Korn, *Glutenin* aus Weizen, *Elastin* und *Albumin* aus Ei u. Blut werden von  $\text{SeOCl}_2$  leicht angegriffen u. gel. Reiner *Kohlenstoff* reagiert, auch bei mäßigem Erhitzen, nicht mit  $\text{SeOCl}_2$ ; bei Rotglut oder höheren Temp. werden sowohl amorphe *Kohle* wie *Graphit* oxydiert. Nach der Extraktion von Nußschalenkohle mit  $\text{SeOCl}_2$  zeigt die Kohle das gleiche *Adsorptionsvermögen* wie aktivierte Kohle, ein Beweis dafür, daß der Unterschied im *Adsorptionsvermögen* beider hauptsächlich auf der Ggw. von  $\text{KW}$ -stoffen in der unaktivierten Kohle beruht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1664—67. Aug. [26/5.] 1922. Madison [Wisconsin], Univ.)

BUGGE.

Victor Lenher, *Selenoxybromid*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. von *Selenoxybromid* wird trockenes, frisch sublimiertes *Selendioxyd* mit der berechneten Menge gepulvertem geschmolzenen reinen *Selen* gemischt und dazu unter Feuchtigkeitsabschluß reines  $\text{Br}$  gegeben.  $\text{SeOBr}_2$  ist eine rötlich gelbe Substanz; F. 41,5—41,7°; Kp.<sub>740</sub> 217° unter Zers.; D.<sup>20</sup> 3,38; elektr. Leitfähigkeit, bei 45—50° bestimmt in WASHBURN-Zelle zwischen Pt-Elektroden, ca.  $6 \times 10^{-5}$ . Infolge Zersetzlichkeit auch bei schwach erhöhter Temp. ist Reinigung durch Dest. unter vermindertem Druck nicht ratsam. Mit W. findet Hydrolyse in selenige Säure und  $\text{HBr}$  statt.  $\text{SeOBr}_2$  ist offenbar ohne chem. Rk. ll. in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Chlf}$ ,  $\text{Bzl}$ , Toluol und Xylol, und die geschmolzene Verb. mischt sich mit diesen Lösungsm. in allen Verhältnissen.  $\text{CCl}_4$  löst  $\text{SeOBr}_2$ , die geschmolzene Substanz ist aber nur bis zu 6% darin l.; nach längerem Erhitzen bildet sich *Phosgen*. Gesätt. aliph. *KW*-stoffe reagieren nicht oder wenig mit  $\text{SeOBr}_2$ ; *Hexan*, *Heptan*, *Octan* und *Decan* mischen sich nicht damit; leichtere *KW*-stoffe, auch *Paraffin* oder *Vaselin* schwimmen auf fl.  $\text{SeOBr}_2$ . — Die chem. Eigenschaften des  $\text{SeOBr}_2$  ähneln denen des  $\text{SeOCl}_2$ . Bei der Dest.

zers. es sich z. T. in  $\text{SeO}_2$  und  $\text{SeBr}_4$ ; *Selentetrabromid* zerfällt beim Erhitzen in *Selenmonobromid* und freies Br. *Schwefel* wird mit  $\text{SeOBr}_2$  auch in der Kälte fl. unter  $\text{SO}_2$ -Entw.; *Selen* löst sich in geschmolzenem  $\text{SeOBr}_2$  unter B. des Monobromids in großen Mengen auf; *Tellur* reagiert in der Kälte, aber weniger energisch. *Weißer Phosphor* explodiert mit festem  $\text{SeOBr}_2$  heftig, roter P fängt Feuer und verbrennt mit einer Flamme. *Jod* löst sich in  $\text{SeOBr}_2$  in großen Mengen auf; *Chlor* gibt  $\text{SeOCl}_2$ . Krystallisiertes *Silicium* wird selbst bei  $217^\circ$  nicht von  $\text{SeOBr}_2$  angegriffen, *Kohlenstoff* in jeder Form ebensowenig, selbst beim Kp. des  $\text{SeOBr}_2$ . Mit den meisten *Metallen* bildet  $\text{SeOBr}_2$  das Metallbromid und Selenmonobromid. *Natrium* reagiert in der Kälte unter schwacher Explosion, Licht- und Wärmeentw. *Kalium* explodiert in der Kälte heftig. Metall. *Hg, As, Sb, Sn, Bi, Fe, Ca, Cu, Pb, Ag, Mo, Tl, Au, Pt* und *Zn* werden durch  $\text{SeOBr}_2$  angegriffen; *Zn*-Staub verbrennt in  $\text{SeOBr}_2$ . *Al* und *Mg* werden, mit  $\text{SeOBr}_2$  im zugeschmolzenen Rohr eine Woche lang auf  $100^\circ$  erhitzt, nur wenig angegriffen; *Cr, Cd, Ni, Co, Wo* und *Ta* bleiben, 10 Tage lang auf  $100^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr mit  $\text{SeOBr}_2$  erhitzt, unverändert. Mit den *Oxyden des Hg<sup>II</sup>, Ag, Ca* und mit *Natriumsuperoxyd* reagiert  $\text{SeOBr}_2$  sehr energ., mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  und  $\text{TeO}_3$  langsamer und weniger energ., mit den *Oxyden des Nb, Ta, Vd, Th, Ti, Zr, U* und *Sb* anscheinend überhaupt nicht, auch nicht bei tagelangem Erhitzen auf  $100^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr. Geglühtes *Ceroxyd* wird nur sehr wenig angegriffen. Mit den *Carbonaten des Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, Cu, Na, K* und mit *Alkalicarbonaten* reagiert  $\text{SeOBr}_2$  nur langsam, auch beim Erwärmen; in Ggw. von W. ist die Rk. kräftiger. Trockenes  $\text{CoCO}_3$  reagiert nicht merklich. Die *Sulfide des As, Sb<sup>III</sup>, Sn<sup>II</sup>, Cd, Zn, Bi, Hg<sup>II</sup>, Pb, Sr* und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reagieren unter Wärmeentw. und B. von Metallbromiden und Selenmonobromid. *Pyrit, Markasit, Arsenopyrit* und *Tetraedrit* geben mit  $\text{SeOBr}_2$  Selenmonobromid. *Calciumcarbid, -hydrid* u. *-phosphid* werden nur sehr langsam, auch beim Kochen,  $\text{BaSO}_4$  wird nicht angegriffen und auch nicht, wie durch  $\text{SeOCl}_2$ , in den kolloidalen Zustand übergeführt. *Kaliumchlorat* reagiert unter Br-Entw., *Kaliumperchlorat* reagiert nicht; auch *Kaliumpermanganat, -dichromat* und *Chromtrioxyd* reagieren, selbst beim Kochen, nicht. Läßt man trockene Luft durch reines, auf  $60^\circ$  erhitztes  $\text{SeOBr}_2$  perlen, so wird allmählich Br ausgetrieben; nach mehreren Tagen tritt bei der Behandlung der resultierenden Fl. mit W. sehr langsam hydrolyisierendes Monobromid auf. Trockenes  $\text{SO}_2$  und trockenes  $\text{CO}$  reagieren mit geschmolzenem  $\text{SeOBr}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  verursacht geringe Zers. *Gesätt. aliphat. KW-stoffe* werden nur langsam bei höherer Temp. angegriffen, *ungesätt.* reagieren sehr energ. *Amylen, Terpentin* und *Isopren* reagieren heftig. *Aromat. KW-stoffe* wie *Bzl., Toluol* und *Xylol* bilden mit  $\text{SeOBr}_2$  physikal. Gemische, aus denen die KW-stoffe durch Hydrolyse mit W. wiedergewonnen werden können. *Naphthalin, Anthracen, Phenantren* und *Reten* lösen sich in  $\text{SeOBr}_2$  unter chem. Veränderung. Die verschiedene Löslichkeit der KW-stoffe in  $\text{SeOBr}_2$  gestattet die Trennung verschiedener KW-stoffe und KW-stofffreien. *Proteine* wie *Haar, Seide, Leder, Gladin, Zein, Glutenin, Elastin, Gelatine, Blut- und Eialbumin* werden von geschmolzenem  $\text{SeOBr}_2$  leicht gel. Eine Einw. auf *Cellulose* ist nicht merklich; geschmolzenes  $\text{SeOBr}_2$  kann durch Filtrierpapier filtriert werden. Gegenüber pflanzlichen *Ölen* und *Fischtranen* verhält sich  $\text{SeOBr}_2$  ähnlich wie  $\text{SeOCl}_2$ . Mit *Ölen* von hoher Jodzahl ist die Rk. heftig, mit *Ölen* von mehr gesätt. Charakter mehr gemäßigt. Die *Öle* werden in eine kautschukartige, Se- und Br-haltige M. verwandelt. *Bakelit* und *Redmanol* sind ll. in geschmolzenem  $\text{SeOBr}_2$ , wobei sie sich chem. ändern; dasselbe gilt für *Gummi, Harze, Lacke, Leim, Naturasphalt, Bitumen* etc., soweit sie ungesätt. Charakter haben. Aus *bituminösen Kohlen* werden die harzigen und bituminösen Bestandteile herausgel., *Anthracit, ausgeglühter Koks* und *Graphit* bleiben unverändert, amorphe Kohle mit KW-stoffgehalt verliert

diesen, *Holzkohle* wird leicht aktiviert. *Ozokerit* bildet mit  $\text{SeOBr}_2$  ein 2-Komponenten-System, in dem die leichtere, geschmolzene Substanz auf der schwereren  $\text{SeOBr}_2$ -Schicht schwimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1668—73. Aug. [29/5.] 1922. Madison [Wisconsin], Univ.)

BUGGE.

E. B. Ludlam, *Ein Versuch zur Trennung der Isotopen des Chlors*. Einer Überlegung von J. J. THOMSON folgend versuchte Vf., von  $\text{HCl}$  ausgehend, die Isotopen des  $\text{Cl}$  zu trennen. Da die MM. der Isotopen verschieden sind, so werden ihre mittleren Geschwindigkeiten verschieden sein und damit auch die Anzahl der Stöße, die ihre Moleküle auf eine Fläche in der Zeiteinheit ausüben. Werden die Moleküle von dieser Oberfläche absorbiert, so muß sich die Zus. des übrigbleibenden Gases allmählich ändern. Vf. wandte zwei Verf. an, indem er einmal  $\text{HCl}$  unter vermindertem Druck auf  $\text{W}$ . strömen ließ und den durch die Strömungsgeschwindigkeit gegebenen Gasrest gesondert und vollständig absorbieren ließ. Die Restlg. wurde mittels einer bekannten Menge  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{AgCl}$  umgesetzt und dieses geschmolzen und gewogen. Ident. Verss. wurden mit  $\text{HCl}$  ausgeführt, welches nicht zuvor über  $\text{W}$ . geleitet worden war, und in beiden Fällen  $\text{Ag}:\text{Cl}$  bestimmt. Die unter Beobachtung der gebotenen Sorgfalt (Quarzgefäße etc.) erhaltenen Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Das zweite Verf. gründete sich auf die Erwägung, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  leicht sublimiert und dissoziiert werden kann, und daß der Kondensation des Dampfes Dissoziation vorangeht. Fügt man zu  $\text{NH}_3$  einen Überschuß von  $\text{HCl}$ , so ist die Annahme plausibel, daß bei Wiedervereinigung durch Zusammenstoß die leichteren  $\text{HCl}$ -Moleküle wegen ihrer größeren Geschwindigkeit mehr Zusammenstöße in der Zeiteinheit mit  $\text{NH}_3$ -Molekülen erfahren, und schwerere  $\text{HCl}$ -Moleküle im Gasrest sich anreichern werden. Zu 20 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden 20 ccm  $\text{HCl}$  (mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet) gefügt und das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verdampft und kondensiert, worauf der  $\text{HCl}$ -Rest abgepumpt und in  $\text{W}$ . aufgenommen wurde. Diese Operation wurde 29mal mit demselben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und jeweils frischer  $\text{HCl}$  durchgeführt; deren Rest wurde wie zuvor in  $\text{AgCl}$  übergeführt u.  $\text{Ag}:\text{Cl}$  bestimmt. Die Differenz war größer als beim ersten Verf., lag jedoch gleichfalls innerhalb der Fehlergrenzen. Vf. schreibt das Scheitern dieses Trennungsvers. dem Umstande zu, daß die Wiedervereinigung von  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  nicht allein durch die Zusammenstöße, sondern auch durch die Anwesenheit von  $\text{W}$ . bestimmd beeinflusst wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 45—51. 23/5. [27/2.] 1922.)

KYROPOULOS.

F. Arndt, *Zur Aufarbeitung von Jodrückständen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1131; C. 1919. III. 418.) Das Neue an dem Verf. des Vf. zur *Aufarbeitung von Jodrückständen* beruht auf der Oxydation des gebildeten  $\text{NO}$  durch den zugeleiteten  $\text{O}_2$ . Der Vorteil kommt nur beim Arbeiten im größeren Maßstab zur Geltung. Das Ende der Jodoxydation erkennt man daran, daß auch bei Erneuerung der  $\text{O}_2$ -Zufuhr die rote Farbe von  $\text{NO}_2$  im Gasraum nicht mehr auftritt. Bei der Wasserdampfdest. des Rohjods in dem beschriebenen App. ist es wesentlich, daß sofort ein starker Dampfstrom eingeleitet wird. Das Trocknen des  $\text{J}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führt nicht zum Ziele. — Die Anlagerung des  $\text{NO}$  an  $\text{Fe}$  in Ggw. erheblicher Mengen  $\text{Fe}$  wird durch Arbeiten in der Hitze vermieden.  $\text{Hg}$  stört nicht, wenn es nicht im Überschuß vorhanden ist. — Eine größere Menge *Bleijodid* mit Bleicarbonat wurde zur Aufarbeitung mit  $\text{HNO}_3$  behandelt und der Wasserdampfdest. unterworfen. Zum Aufschluß organ. *Jodverb.* eignet sich am besten das Erhitzen im Destillierapp. mit  $\text{HCl}$  und  $\text{KClO}_3$ ; das Destillat wird in Thiosulfat oder  $\text{SO}_2$ -Lsg. aufgefangen; ähnlich läßt sich  $\text{HgJ}_2$  aufschließen. Fremde organ. Stoffe stören beim  $\text{O}_2$ -Verf. nicht, wenn sie mit  $\text{W}$ . mischbar, andernfalls wenn sie nicht oder sehr leicht flüchtig sind. Stoffen, die unl. sind in  $\text{W}$ . und deren Flüchtigkeit der des  $\text{J}$  nahekommt, entzieht man das  $\text{J}$  durch Thiosulfat- oder  $\text{SO}_2$ -Lsg. und gibt diese in die Rückstandflasche. (Chem.-Ztg. 47. 16—17. 4/1. Breslau.)

JUNG.

G. Hertz, *Über die Anregungs- und Ionisationsspannung von Neon und Argon.*

Zur Messung der Anregungsspannung durchlaufen Elektronen, welche von einem kurzen Wolframglühdraht emittiert werden, ein beschleunigendes Feld u. gelangen dann in einen feldfreien Raum, wo sie mit dem zu messenden Gas zusammenstoßen. Durch ein zylindr. Netz kommen sie dann auf eine ebenfalls zylindr. angeordnete Auffangplatte. Legt man zwischen Netz u. Auffangplatte eine kleine verzögernde Spannung, so werden alle langsamen Elektronen zurückgehalten. Auch ein Teil der schnellen Elektronen wird getrennt, jedoch nimmt der zurückgeworfene Anteil mit zunehmender Geschwindigkeit rasch ab. Die Differenz in der Stärke des mit und ohne verzögerndes Feld auf die Platte auftreffenden Elektronenstroms gibt ein Maß für die Anzahl der Elektronen, welche ungefähr die Geschwindigkeit Null haben. Zur Messung der Ionisierungsspannung ist diese Methode nicht anwendbar. Es wird in diesem Fall dem Glühdraht ein zweiter gegenübergesetzt und die Wand des früher feldfreien Raums mit dessen positiver Zuleitung verbunden. Der von diesem Draht emittierte Elektronenstrom ist durch die Raumladung begrenzt. Solange nun die von dem ersten Glühdraht ausgehenden Elektronen nicht die hinreichende Geschwindigkeit besitzen, um positive Ionen zu bilden, haben sie keinen Einfluß auf die Größe des von dem zweiten Draht ausgehenden Elektronenstroms. Erst wenn positive Ionen entstehen, wird die Raumladung teilweise aufgehoben, und die Stromstärke steigt plötzlich an. Um ein absol. Maßsystem zu messen, wurde auch mit He-Ne-Gemischen gearbeitet und die Maxima der erhaltenen Kurven auf den von FRANCK und KNIPPING (Ztschr. f. Physik 1. 320; C. 1921. III. 1392) als kleinste Anregungsspannung für He bei 20,45 Volt erhaltenen Wert bezogen. Dann ergeben sich für Ne zwei ziemlich scharf ausgeprägte Maxima für die Anregungsspannung bei 17,35 und 19,15 Volt, die Ionisierungsspannung bei 22,2 Volt. Für A. lag die Anregungsspannung bei 12,25, 13,7 und weniger deutlich bei 14,7 Volt, die Ionisierungsspannung bei 16 Volt. In das von PASCHEN (Ann. der Physik [4] 60 405; C. 1920. I. 279) nach der von BOHR angegebenen Weise aufgestellte Serienschema lassen sich diese Werte gut einordnen und zeigen volle Übereinstimmungen mit den opt. Messungen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 249—58. 10/8. 1922. Eindhoven, Naturk. Labor. d. Philips Gloeilampenfabrieken.)

BECKER.

Erling Botolfsen, *Beitrag zur Kenntnis des Calciumcarbids.* Vf. will den therm. Zerfall des  $\text{CaC}_2$  studieren u. versucht daher zunächst die Darst. des chem. reinen Prod. aus  $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (vgl. MOISSAN, C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 917; C. 99. I. 166). Zu dem Zweck wird Ca des Handels in einem Vakuumdestillationsapp. nach dem etwas abgeänderten Verf. von GUNTZ (Ann. de Chimie 10. 437) gereinigt und so ein 99%ig. Prod. erhalten. Das verwendete  $\text{NH}_3$  ist synthet. gewonnenes Gas, gereinigt durch geschmolzenes Na und  $\text{NaNH}_2$ .  $\text{C}_2\text{H}_2$  wird aus techn.  $\text{CaC}_2$  hergestellt und mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{P}_2\text{O}_5$  gereinigt. Die Rk. findet in einem U-Rohr statt, welches in einem DEWAR-Gefäß in  $\text{CO}_2$ -Schnee steht. Das Ca wird erst in Calciumammonium und dieses in das gewünschte  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Additionsprod. übergeführt. Die Verb. ist bei tiefen Temp. rein weiß, wird bei gewöhnlicher Temp. braun und bei  $500^\circ$  schwarz. Die Schwarzfärbung ist auf freien C zurückzuführen. Die Zers. durch noch so vorsichtiges Erhitzen führt stets zu Prod., die neben  $\text{CaC}_2$ , freien C, Cyanamid, Cyanid, Nitrid u. Hydrid des Ca enthalten.

Vf. studiert nun das Verh. des  $\text{Ca} \cdot 6\text{NH}_3$ , welches er zwischen  $-15^\circ$  u.  $+30^\circ$  darstellen konnte. Die Zers. verläuft unter Druck der frei werdenden Gase nach der Gleichung:  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6 = \text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2$ . Im Vakuum zers. sich die Verb. explosionsartig, u. zwar hängt die Temp. der Zers. vom Druck ab. Als Prodd. der Zers. werden Ca-Nitrid, Ca-Hydrid,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  erhalten, so daß Vf.

zunächst Zerfall in  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_3$ -ärmere Verb. annimmt, die sich dann weiter zersetzen.  $2\text{Ca}_3\cdot\text{NH}_3 = \text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{CaH}_2 + 2\text{H}_2$ .

Weiter versucht Vf., *reines*  $\text{CaC}_2$  aus den Elementen in einer Argonatmosphäre aus oxydfreiem Ca u. Zuckerkohle oder Ruß herzustellen. Die Rk. setzt erst beim F. des Ca ein. Weitere Verss. wurden im Vakuum bei Ca-Überschuß derart vorgenommen, daß die Rk. sich in einer Ca-Dampf-atmosphäre vollzieht. 14 g Ca u. 4 g C ergeben nach 45 Stdn. bei 925–975° ein Carbid, welches frei von überschüssigem C ist. Das überschüssige Ca kann abdest. werden. Das erhaltene Carbid ist tiefschwarz. Es ist zweifelhaft, ob die schwarze Farbe Eigenfärbung des  $\text{CaC}_2$  ist, oder auf geringe metall. Verunreinigungen aus dem App. (Fe oder Al) zurückzuführen ist. Möglicherweise liegt die Färbung auch am feinen Verteilungszustand. Verss.,  $\text{CaC}_2$  im elektr. Lichtbogen herzustellen, ergaben unreine Prodd. in schlechter Ausbeute.

Vf. untersucht zum Schluß das Verh. des  $\text{CaC}_2$  bei hohen Temp. im Vakuum. Die Existenz von *Subcarbiden* kann nicht nachgewiesen werden, dagegen tritt eine *Dissoziation* in die Elemente ein. Die Zers. konnte bereits bei 1050° nachgewiesen werden u. wird durch Fe gefördert, welches durch B. von  $\text{Fe}_3\text{C}$  dem System den frei werdenden C entzieht. (Ann. de Chimie [9.] 18. 5–48. 1/7. [30/5.] 1922. Straßburg, Mineralog. Lab. d. Univ.)

LINDNEE.

Priyadarajan Bây und Pulin Vihari Sarkar, *Bildung und Dissoziation einiger Polyhalogenverbindungen des Wasserstoffs in wässriger Lösung*. Vf. stellen mittels der Verteilungsmethode und der Best. des Dissoziationsgrades die B. der Verb.  $\text{HClJ}_2$ ,  $\text{HClBr}_2$  und  $\text{HBrJ}_2$  in wss. Lsg. fest. Sie benutzen dazu die Formel von JAKOWKIN (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 19 [1896]):

$$K = \alpha(a - 1 + \alpha)/v(1 - \alpha),$$

worin  $K$  die Dissoziationskonstante,  $\alpha$  der Dissoziationsgrad ( $= C/ch$ , worin  $C$  die Konz. des Halogens in der  $\text{CS}_2$ - oder  $\text{CCl}_4$ -Schicht,  $c$  die Konz. des Halogens in der wss. Phase und  $h$  der Verteilungskoeffizient ist),  $v$  das Vol. in Litern, die 1 Grammole Halogenelement in der wss. Phase enthalten, und  $a$  die grammolekulare Konz. der Halogensäure im Vol.  $v$  ist. Dies wird angewendet auf die Gleichungen z. B.  $\text{HCl} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{HClJ}_2$ , oder in Ionenform  $\text{Cl}^- + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{ClJ}_2^-$ . — Die B. der Verb.  $\text{HClJ}_2$  wird ermittelt aus der Best. der Löslichkeit von Jod in W. und in HCl, in letzterem  $K = 0,60$  (Mittelwert wie auch die übrigen Bestst.), und der Verteilung von Jod zwischen verd. HCl (von 2-n. bis  $\frac{1}{16}$ -n.) und  $\text{CS}_2$ :  $K = 0,623$ ; und  $\text{CCl}_4$ :  $K = 0,610$ ; und Chlf.:  $K = 0,603$  bei 25°. — Die Verb.  $\text{HClBr}_2$  wird nachgewiesen mittels der Verteilung von Br zwischen verd. HCl (1-n. bis  $\frac{1}{4}$ -n.) u.  $\text{CCl}_4$  bei 30°:  $K = 0,708$ . BERTHELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 100. 761 [1885]) leitete die B. dieser Verb. aus der Lösungswärme von Br in HCl ab. — Die B. der Verb.  $\text{HBrJ}_2$  wurde gefunden aus der Verteilung von J zwischen HBr (1-n. bis  $\frac{1}{8}$ -n.) und  $\text{CCl}_4$  bei 30°:  $K = 0,0696$ .  $\text{CS}_2$  konnte schlecht verwendet werden, da es mit J bei 30° reagiert, es wurde indessen für 1-n. bis 0,125-n. KBr  $K$  zu 0,069 ermittelt. Eine Übersicht über diese und die Werte von entsprechenden Alkali-verb. nach JAKOWKIN (l. c.) gibt folgende Tabelle:

	$\text{HClJ}_2$	$\text{HClBr}_2$	$\text{HBrJ}_2$	$\text{NaClJ}_2$	$\text{KClBr}_2$	$\text{KBrJ}_2$
$K$ . . . .	0,60–0,62	0,71	0,069–0,070	0,44	0,73	0,078
Temp. . . .	25°	30°	30°	25°	25°	25°

(Journ. Chem. Soc. London 121. 1449–55. Aug. [18/1.] 1922. Calcutta, Coll. of Sciences.)

BEHLE.

F. Henning und W. Heuse, *Über den Koeffizienten der diffusen Reflexion von Magnesiumoxyd*. In einem mit MgO (hergestellt durch Verbrennen von metall. Mg) überzogenen Rohr wird ein Pt-Draht zum Glühen gebracht u. mittels eines Mikropyrometers durch eine kleine Öffnung in der Rohrwand der Helligkeitsunterschied

zwischen der weißen Innenwand und dem glühenden Pt-Draht gemessen. Bei senkrechter Incidenz des Lichtes ergab sich für  $\lambda = 647$  der Reflexionskoeffizient  $R = 0,953 \pm 0,005$ . Für das Teilreflexionsvermögen, welches bei vertikaler Beleuchtung die Intensität des unter einem bestimmten Winkel  $\vartheta$  (gegen die Normale gemessen) zurückgeworfenen Lichtes bestimmt, ergab sich für rotes Licht  $r_{\vartheta} = 1 - 1,3 \sin^4 \vartheta/2$ . Bei senkrechter Incidenz und bei senkrecht reflektiertem Licht ist  $r_{\vartheta} = 1$ . (Der für den ideal weißen Körper gültige Wert.) Für grünes Licht durchgeführte Beobachtungen lassen einen sicheren Unterschied von den im rot ausgeführten  $r_{\vartheta}$  nicht erkennen. (Ztschr. f. Physik 10. 111—28. 1916. [5/5.] 14/6. Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

BECKER.

A. Catalán, *Über die Struktur der Bogenspektren der Elemente der VI. und VII. Gruppe des periodischen Systems*. Unterss. über das Mn-Spektrum hatten ergeben, daß dessen breite Triplets aus 9 statt aus 6 Linien bestehen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Terme  $d$  fünffach statt dreifach auftritt. Um zu prüfen, ob dies auch bei anderen Elementen der Fall ist, wird das Bogenspektrum des Cr untersucht. Es läßt sich in 2 Systeme  $1s - mp$ ,  $2p - ms$ ,  $2p - md$  u.  $1s - (mp - C)$ ,  $(2p - C) - ms$ ,  $(2p - C) - md$  einordnen. ( $C = \text{Konst.} = 4436,4$ .) Die fünffachen Terme treten auch hier auf. Wegen des tabellar. Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 84—85. 8/1.\*)

Walter Grottrian, *Die Absorptionsspektren von Thallium- und Indiumdampf*. Der prinzipielle Unterschied zwischen den Dublettspektren der Erden und Alkalien ist der, daß nicht, wie bei den Alkalien, ein s-Term, sondern ein p-Term, nämlich  $2p_2$ , den größten der bekannten Terme darstellt. Vom Standpunkt der BOHR'schen Theorie fragt sich, ob das bei den Erden hinzukommende neue Elektron im Dauerzustande des Atoms in einer azimutal einquantigen oder zweiquantigen Bahn gebunden ist. Vf. u. J. FRANCK (vgl. Ztschr. f. techn. Physik 3. 194 [1922]) untersuchten Tl und In. Die Unters. von Al scheiterte daran, daß Al das Quarzrohr bei höheren Temp. angreift. Die graph. dargestellten Seriensysteme der Bogenspektren der Erdmetalle lassen erwarten, daß im unangeregten Dampf eines Erdmetalles nicht die Hauptserien, sondern die Nebenserien in Absorption auftreten. In Tl- und In-Dampf wurden diese Nebenserien teilweise bis zu hohen Gliedern in Absorption beobachtet. Die Differenz der Temp., bei denen die von  $2p_2$  und  $2p_1$  ausgehenden Linien gleicher Endbahn in Adsorption beobachtbar werden, muß um so größer sein, je größer die Termdifferenz  $2p_2 - 2p_1$  ist, muß also wachsen in der Reihe der Erden beim Übergang von Al zu Tl. Die Temperaturdifferenz ist erwartungsgemäß bei Tl  $400^\circ$ , bei In  $100-150^\circ$ . Im In-Dampf erscheint bei hohen Temp. eine Absorptionslinie bei  $\lambda = 2838,90$ , die auch in Emission beobachtet, aber nicht in das Serienschema eingeordnet ist. Es ist durch die Absorptionsverss. sichergestellt, daß das bei den Erdmetallen neu hinzukommende Elektron in einer azimutal zweiquantigen Bahn gebunden ist. (Ztschr. f. Physik 12. 218—31. 26/12. [Oktober.] 1922. Göttingen, II. Physikal. Inst. d. Univ.) WOLF.

G. Stead und E. C. Stoner, *Leuchterscheinungen bei niedriger Spannung in Quecksilberdampf*. Wenn die Anodenspannung in einer weichen Glühkathodenröhre einen gewissen Betrag überschreitet, so erfüllt ein Leuchten das ganze Rohr und der durchgehende Strom ändert diskontinuierlich seine Stärke. Bei abnehmender Spannung zeigt sich eine Verzögerung, und die Glimmerscheinung verschwindet erst bei einem beträchtlich niedrigeren Potential als dem ihres Erscheinens. Vf. haben diese Erscheinungen in Hg-Dampf eingehender untersucht unter Variieren der Temp. des Glühdrahtes und des Druckes des Hg, was durch Anwesenheit von fl. Hg und Erhitzen des Rohres bewirkt wurde. Die Unters.-Temp. betragen  $15^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $130^\circ$ ,  $145^\circ$  sowie  $160^\circ$  und die Drucke  $0,0012$ ,  $0,025$ ,  $0,075$ ,  $1,15$ ,  $2,3$  bzw.  $4,17$  mm. Bei diesen Drucken wurden die Strom-Spannungskurven mit wachsender und

fallender Spannung sowie die Leuchterscheinungen beobachtet. Die eingehenden Beschreibungen sind im Original nachzulesen, wo auch ihr Zustandekommen näher diskutiert wird. Die Glimmerscheinung war stets nach der Anode hin abgerundet und scharf begrenzt und ihre Ausdehnung abhängig von der angelegten Spannung. Die Verss. zeigten, daß Ionisation des Hg-Dampfes bereits bei 5,6 Volt eintreten kann, was die Vf. mehrfachem Stoß zuschreiben. Die Lichterscheinung wurde auch unter verschiedenen Bedingungen spektral untersucht, und auf Grund der Verss. wurden angenähert die mittleren freien Weglängen der Elektronen bei den Versuchsdrücken berechnet. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 21. 66—74. 23/5. [27.2.] 1922)

KYROPOULOS.

Fr. Fichter und Ernst Jenny, *Über Perchlorate von Wismut und Antimon.*

Die von MUIR (Chem. News 33. 15. [1876]) gemachten Angaben über ein *Wismutperchlorat*  $\text{BiO}\cdot\text{ClO}_4$ , die auch in die Handbuchs-literatur übergegangen sind, enthalten Unrichtigkeiten; Nacharbeitung seiner Vorschrift kann zu Unglücksfällen Veranlassung geben. — Die Best. des Perchlorats geschah nach der Methode von FICHTER u. SCHMIDT (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 98. 141; C. 1917. I. 477). Es ist notwendig, bei den Analysen das Vol. der Lsg. auf 30—40 ccm zu beschränken, während der Fällung und Filtration zu kühlen und als Waschl. bei 0° gesätt. Nitronperchloratlsg. zu verwenden.

*Neutrales Wismutperchlorat*,  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , B. durch Auflösen von kleinen Portionen Wismutoxyd in 70%ig.  $\text{HClO}_4$ , und zwar so, daß auf 10 g  $\text{HClO}_4$  nicht mehr als 3 g Oxyd kommen, und daß nach neuer Zugabe von Oxyd erhitzt wird, bis Nebel von  $\text{HClO}_4$  auftreten. Im Vakuum verdunstet, sechseitige Täfelchen, sehr empfindlich gegen geringste Feuchtigkeit. U. Mk. findet infolge Luftfeuchtigkeit Umkrystallisation zu  $\text{BiO}\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  statt. Beim Auflösen in W. kein Nd. — *Bismutylperchlorattrihydrat*,  $\text{BiO}\cdot\text{ClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von Wismutoxyd in verd.  $\text{HClO}_4$ , oder aus neutralem Perchlorat + W. durch Krystallisieren, Nadelchen; Prismen mit pyramidenförmiger Spitze, Pyramidenwinkel 103°; doppelbrechend, gerade Auslöschung, Charakter der Hauptzone positiv; zweiaxsig, monosymmetr. oder rhomb. — *Bismutylperchloratmonohydrat*,  $\text{BiO}\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus allen Lsgg. die in bezug auf  $\text{HClO}_4$  nicht zu konzentriert sind, Rhomboeder, stark hygroskop., l. in W. ohne Trübung. — *Wasserfreies Bismutylperchlorat*,  $\text{BiO}\cdot\text{ClO}_4$ , aus vorigem durch Trocknen bei 80—100°, weicht von der von MUIR (l. c.) beschriebenen Verb. vollständig ab; l. in W., wss. Lsg. verhält sich wie n. Bi-Salz. *Bas. Wismutperchlorat*,  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{?})$ , durch Sättigen von konz.  $\text{HClO}_4$  mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; ob die dabei erhaltene Krystallm. einheitlich ist, läßt sich nicht sicher feststellen; hygroskop., klar in W. l., verwandelt sich beim Liegen an Luft in Bismutylperchlorate. — *Antimonylperchlorat*,  $\text{SbO}\cdot\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Auflösen von 1 g Antimonhydroxyd in 10 g h. 70%ig  $\text{HClO}_4$ , nadelförmige Krystalle, sehr empfindlich gegen W., Prismen mit pyramidenförmiger Spitze, doppelbrechend, gerade Auslöschung, Charakter der Hauptzone positiv, zweiaxsig. Mit W. sofortige Hydrolyse unter B. von  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , Salz über 60° erhitzt zeigt Dekrepitation. (Helv. chim. Acta 6. 225—31. 1/2. 1923. [13/10. 1922.] Basel, Anst. f. anorgan. Ch.) HAB.

A. Benrath und A. Obladen, *Über die photochemische Reduktion von Titansalzen.* Die von BENRATH (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 14. 217; C. 1915. I. 725) nachgewiesene Red. von  $\text{TiCl}_4$  durch A. unter dem Einfluß des Lichtes wurde quantitativ untersucht. Zur Feststellung des Fortschrittes der Rk. wurde die Titano-Verb. mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. titriert, wobei als Indicator KCNS benutzt wurde. Titansulfat und -oxalat werden selbst bei mehrtägiger Belichtung durch A. nicht reduziert. Für die quantitativen Messungen erwies sich A. als ungeeignetes Reduktionsmittel, da sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet, wodurch die Rk. stark kompliziert wird. Außer anderen Reduktionsmitteln war Mandelsäure besonders geeignet. Die

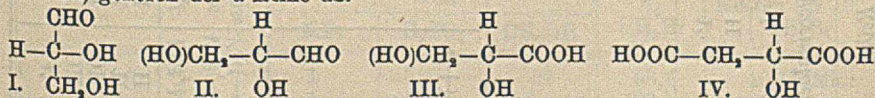


Rk. ist nur für blaue Strahlen empfindlich; sie verläuft mit mittelstarker Lichtabsorption. Mit wachsender Konz. sowohl der Mandelsäure, wie auch des  $TiCl_4$ , steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Rk. hat einen hohen Temperaturkoeffizienten, und das Massenwirkungsgesetz scheint Gültigkeit zu haben. Das deutet darauf hin, daß wahrscheinlich nicht die reine Lichtrk., sondern eine gekoppelte Rk. gemessen wird. Zusatz von  $HCl$  verzögert die Red. des  $TiCl_4$ , und zwar in kleinen Mengen verhältnismäßig stärker als in großen, während Chloride die Rk. proportional ihrer Konz. verzögern: (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 65—72. August. [12/3.] 1922. Bonn, Chem. Inst. d. Univ.) BISTER.

## D. Organische Chemie.

**Hans Bantler**, *Nachtrag zu: Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 31; C. 1922. I. 522.) Die röntgenspektrometr. Unters. der homologen Fettsäuren und ihrer Lithiumsalze von BECKER u. JANKE (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 273; C. 1921. I. 499) gibt die Bestätigung der im ersten Teil abgeleiteten Überlegungen. Zwischen der Theorie heteropolarer Bindung in den C-Ketten und der der Symmetrieeigenschaften der Gitter gewährt eine Entscheidung das Herausfallen der *Nonylate* aus der Reihe der ungradzahligen Carbonsäuren. Es ist durch Alternieren der Valenzbetätigung des endständigen Methyls schwer erklärlich. Ist aber die Zahl der C-Atome im Molekül bestimmend für den Gitterbau, so kann leicht über das allgemeine Alternieren sich eine singuläre Eigenheit überlagern. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 67. 14/3. [9/1.] 1922. Greifswald, Univ.) JUNG.

**A. Wohl und K. Freudenberg**, *Die Bezeichnung sterischer Reihen.* Zur Vermeidung von Unstimmigkeiten in der Wahl der Bezeichnung (Verwendung der Buchstaben *d* und *l* und der Zeichen + und -) werden folgende Regeln empfohlen: Rechtsdrehung einer Verb. wird durch Vorsetzen von + vor ihren Namen, Linksdrehung durch Vorsetzen von - vor ihren Namen ausgedrückt. Diese Unterscheidung ist z. B. bei Gerbstoffen und Alkaloiden, die sich nicht auf den stereochem. Bau der Zuckerarten beziehen lassen, die einzig mögliche. Im Gebiet der Zuckerarten u. Oxyssäuren ist für die eindeutige Unterscheidung der Antipoden die genet. Beziehung zu den beiden Formen des Glycerinaldehyds zweckmäßig. Wird dem rechtsdrehenden (+)-Glycerinaldehyd die Formel I. oder II. u. die Bezeichnung *d*-Glycerinaldehyd zuerteilt, so ist damit festgelegt, daß bei der üblichen Schreibweise mit der Carbonylgruppe oben, bezw. rechts durch den Buchstaben *d* die Lage der OH-Gruppe rechts, bezw. unten bezeichnet wird. Dann hat die (-)-Glycerinsäure die Formel III., ist also *d*-Glycerinsäure, u. die (+)-Äpfelsäure (IV.) *d*-Äpfelsäure etc. Alle Verbb. mit einem a. C-Atom, die sich genet. vom *d*-Glycerinaldehyd ableiten, gehören der *d*-Reihe an.

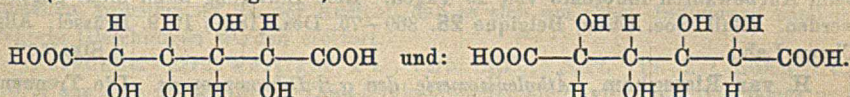


Bei der Bezeichnung von Verbb. mit mehreren a. C-Atomen ist jedes einzelne a. C-Atom für sich in derselben Art zu kennzeichnen. Wird an der Regel festgehalten, daß sich CO oben, bezw. rechts findet, so ist die Stellung des ster. Modells vollkommen bestimmt, ebenso die Konfigurationsformel und die Bezeichnung der einzelnen a. C-Atome. Für die Reihenfolge der Anführung der letzteren wird vorgeschlagen, die Ablesung von unten nach oben, bezw. von links nach rechts beizubehalten. Dementsprechend wird die natürliche (+)-Glucose (V.) mit *d,d,l,d* bezeichnet. Der erste Buchstabe bezieht sich dann auf die Konfiguration des vom CO entferntesten a. C-Atoms, das beim Abbau zum Glycerinaldehyd verbleiben



würde; die Konfiguration dieses C-Atoms, d. h. das erste *d* oder *l*, bestimmt somit die Zugehörigkeit zur *d*- oder *l*-Reihe. Die Übersicht auf S. 890 der *Monosen* erläutert dies.

Die Bezeichnung mit (+) und (−) fällt fort für Zucker, für die die Drehungsrichtung bisher nicht festgestellt ist, oder bei Konz.-Änderung in Lsg. wechselt. Bei der *Glucuronsäure* wird man mit Rücksicht darauf, daß der Ausgangspunkt aller genet. Beziehungen der Glycerinaldehyd ist, die Aldehydgruppe als maßgebend ansehen: (+) Glucuronsäure aus Zuckersäure = *d,d,l,d*-Aldohexonsäure. Die Festsetzung der Schreibweise der Formeln ist dahin zu treffen, daß für die Stellung nach oben, bezw. rechts bestimmend ist in erster Reihe ein End-C, der nur ein unmittelbar gebundenes H-Atom trägt, wie bei den Aldosen, in zweiter Reihe ein mittelständiges C-Atom, das keinen unmittelbar gebundenen H trägt, wie bei den Ketosen, in dritter Reihe ein End-C, das keinen unmittelbar gebundenen H trägt, wie bei den Säuren. — Die s. Zuckerderiv. (Dicarbonsäuren, Tetrite, Pentite, Hexite etc.) lassen sich nicht eindeutig bezeichnen, weil im Modell sowohl die eine wie die andere der beiden gleichen Endgruppen nach oben gestellt werden kann. Es sind daher im allgemeinen zwei verschiedene Projektionsformeln gleichberechtigt (z. B. für *Zuckersäure*). Daraus ergeben sich auch zwei verschiedene Benennungen: *d,d,l,d*-Hexosedicarbonsäure (von der Glucose abgeleitet) und *l,d,l,l*-Hexosedicarbonsäure (von der Gulose abgeleitet):



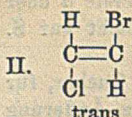
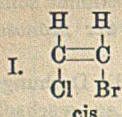
Man wird in solchen Fällen die Beziehung auf die wichtigere Zuckerart vorziehen (hier *d,d,l,d*) oder zweckmäßig von einer Zuordnung zur *d*-, bezw. *l*-Reihe ganz absehen und, wenn möglich, die Drehungsrichtung angeben oder sonst die Bezeichnung aller a. C-Atome wählen, also für (+)-Zuckersäure: *d,d,l,d*-Hexosedicarbonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 309–13. 10/1. 1923. [11/12. 1922.] Danzig, Techn. Hochsch. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BUGGE.

**Artur Bygdén, Nochmals über die Darstellung von Brommethyl.** Zur möglichst ökonom. Darst. von  $\text{CH}_3\text{Br}$  hat Vf. die von ihm früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 421; C. 1911. I. 1738) angegebenen Reaktionsbedingungen geändert. Aus seinen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Herstellungskosten von 100 g  $\text{CH}_3\text{Br}$  sich nach diesem Verf. billiger stellen als nach dem von STEINKOPF u. SCHWEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 363; C. 1922. I. 122) angegebenen Verf. unter Zugrundelegung der KAHLBAUMschen Preise vom Oktober 1921.

	Mol.			%	Kosten für 100 g
	KBr	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$		
I. . . . .	1	3	3,7	96,7	10,11 Mk.
II. . . . .	1	3	3	93,5	9,46 „
III. . . . .	1	3	2	97,3	7,75 „
IV. . . . .	1	3	1,25	95,9	6,82 „
Verf. nach STEINKOPF u. SCHWEN (l. c.) . . .	1 Br	0,5 P	2,5	77	8,22 „

Bei diesen Verss. wurde die 95%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\frac{1}{2}$  ihrer Gewichtsmenge W. verd., unter Kühlung  $\text{CH}_3\text{OH}$  und danach KBr zugesetzt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 285–88. Oktober. [Febr.] 1922. Experimentalfältet b. Stockholm.) HABERLAND.

**H. van de Walle, Die Äthylenisomerie des Chlorbromäthylens.** (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 29. 307; C. 1921. I. 1016.) Die Trennung der beiden stereoisomeren



*Chlorbromäthylene* I. und II. wird in Anlehnung an CHAVANNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1698; C. 1914. II. 304) durchgeführt, mit Hilfe der stabilisierenden Wrkg. des A. (vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 209; C. 1913. II. 1375.) Das bei 80—87° sd. Gemenge, dargestellt nach SABANEJEV,

wurde mit A. fraktioniert. Fraktion 66—66,6° ergab nach der Fällung mit W. das *trans-Isomere* (II). Kp. 75,2—75,4°; F. gegen —41°.  $D_{15}^{15}$  1,7766.  $n_{\text{H}\alpha}^{15} = 1,50594$ ,  $n_{\text{D}} = 1,49976$ ; Mol.-Refr. (H $\alpha$ ) 23,641. Fraktion 72,3—72,6° ergab nach Fällung mit W. das *cis-Isomere* (I.) Kp. 84,5—84,7°, in CO<sub>2</sub>-Aceton nicht erstarrend.  $D_{15}^{15}$  1,7972;  $n_{\text{H}\alpha}^{15} = 1,50472$ ,  $n_{\text{D}} = 1,49817$ ; Mol.-Refr. (H $\alpha$ ) 23,320. — Die Struktur (cis, trans) wurde durch die Geschwindigkeit ermittelt, mit der alkoh. KOH den Isomeren HCl entzieht. Dieselbe ist für das *Isomere* vom Kp. 84,6° (cis) etwa 39 mal so groß als für das vom Kp. 75,3° (trans). Da die D. des ursprünglichen Gemisches 1,7917 betrug, berechnet sich, unter Annahme des additiven Charakters der DD. der %-Gehalt zu 26,7% für die *trans*- und zu 73,3% für die *cis-Form*. Durch Einw. von Br im Sonnenlicht konnten die *Isomeren* nicht ineinander umgewandelt werden, die DD. wurden kaum verändert; im diffusen Tageslicht dagegen nahm durch Br die D. der *trans-Form* ab, die der *cis-Form* zu. Das gleiche erfolgt beim Aufbewahren innerhalb von 19 Tagen. Eine Erklärung kann nicht gegeben werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 369—75. Dez. [18/5.] 1919. Brüssel, Allg. Chem. Lab.)

STIELISCH.

H. van Risseghem, *Äthylenisomerie der  $\alpha,\beta$ -Dibrompropene*. Die Trennung der beiden Stereoisomeren wird durchgeführt (vgl. vorst. Ref.). — Die Darst. des Gemenges erfolgt durch Addition von Br<sub>2</sub> an das  $\beta$ -Brompropen (vgl. CHAVANNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1698; C. 1914. II. 304). Das Tribrompropan führt mit Na-phenolat zu den  $\alpha,\beta$ -Dibrompropenen, Kp. 125—133°. — Die Trennung erfolgt durch sorgfältige Fraktionierung mit Propylalkohol. Fraktion 95,6—95,9° ergab nach der Fällung mit W. das *trans-Isomere*, Kp.<sub>760</sub> 125,95°.  $D_{17,4}^{17,4}$  2,0027.  $n_{\text{H}\alpha}^{17,4} = 1,53232$ ;  $n_{\text{D}} = 1,53687$ ; Mol.-Refr. (H $\alpha$ ) 30,942. Fraktion 96,9—97,2° enthielt das *cis-Isomere*, Kp.<sub>760</sub> 135,2°.  $D_{17,4}^{17,4}$  2,0235.  $n_{\text{H}\alpha}^{17,4} = 1,52935$ ;  $n_{\text{D}} = 1,53371$ ; Mol.-Refr. (H $\alpha$ ) 30,481. Die HCl-Abspaltung aus ersterem erfolgt 31 mal schneller als bei letzterem, woraus für ersteres die *cis-Form* folgt. Beide Formen unterliegen der Isomerisation im Tageslicht bei Luftzutritt oder im Sonnenlicht bei Ggw. einer Spur Br. Der Gleichgewichtszustand, an den D.D. gemessen, entspricht 65% für das *trans*- und 35% für das *cis-Isomere*. Beide *Isomere* ergeben durch Bromaddition im Sonnenlichte das gleiche 1,1,2,2-Tetrabrompropan, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Kp.<sub>14</sub> 111° ± 0,5°; F. —12,5° ± 1°. Mol.-Gew. 352,4.  $D_{17,4}^{17,4}$  2,6661;  $n_{\text{H}\alpha}^{17,4} = 1,61078$ ;  $n_{\text{D}} = 1,61480$ . — Red. desselben mit Zn in Ggw. von Propylalkohol u. Dest. mit letzterem, ergab nach dem Fällen mit W. ein Prod. von der  $D_{17,4}^{17,4}$  2,0089, wahrscheinlich das Gemenge der *Isomeren* im Gleichgewichtszustande. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 376—81. Dez. [31/5.] 1919. Brüssel, Allg. Chem. Lab.)

STIELISCH.

J. Böseken, *Notiz über die cyclischen Kondensationsprodukte des Acetons mit den 1,3-Diolen* (unter Mitwirkung von M. G. Schaefer und P. Hermans). (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 525; C. 1922. III. 549.) Im Anschluß an eine Arbeit von MANNICH u. BROSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3155; C. 1923. I. 34) berichten Vf. über einige Acetonverbb. von 1,3-Diolen. *Pentaerythrit*, C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>, liefert, nach dem FISCHERSchen Verf. acetoniert, 1. *Diacetonpentaerythrit* vom F. 116°, ll. in k. Bzl. und 2. *Monoacetonpentaerythrit* vom F. 135°, wl. in k. Bzl. Beide Prodd. sind in W. l. — Ferner wurden dargestellt die Acetonverbb. des *Nitrotrioxyäthylmethans*, NO<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, u. des *Nitromethyldioxyäthylmethans*, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, u.

ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. *Pentaerythrit* mit 2 Mol. *d-Methylcyclohexanon*, deren Beschreibung später gegeben werden soll. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 722—23. 15/11. [25/10.] 1922.)

OHLE.

**Prafulla Chandra Rây**, *Über die verschiedene Wertigkeit des Platins gegenüber Mercaptanradikalen*. Vf. hat seine früheren Arbeiten (vgl. Journ. Chem. Soc. London 115. 872. 121. 1283; C. 1920. I. 613. 1922. III. 1370) über die Einw. von  $H_2PtCl_6$  auf Mercaptane und Sulfide fortgesetzt und im Dithioäthylenglykol ein neues Mittel gefunden, um Verbb. des Pt von fast jeder Wertigkeitsstufe zu verwirklichen. Das Glykol bildet nur ein Monokaliumsalz  $HS \cdot C_2H_4 \cdot SK$ , in welchem das an dem anderen S-Atom sitzende H-Atom höchst unbeweglich ist. Die Rkk. mit  $H_2PtCl_6$  führen zu Cl-freien Verbb. der Formel  $Pt(S \cdot C_2H_4 \cdot SH)_x$ , worin  $x = 3, 4, 5, 6, 8$ ; die bestimmenden Faktoren sind Temp. und Konz. So wird z. B. bei  $100^\circ$  nur die Verb. mit 3 Resten erhalten, bei  $5-15^\circ$  nur die mit 8 Resten, so daß in der Tat die Wertigkeit des Pt eine Funktion von Konz. und Temp. zu sein scheint. Vf. ist der Ansicht, daß das Pt infolge der mit der Temp. steigenden Beweglichkeit der Moleküle seine Maximalvalenz nicht entfalten kann, welche erst bei tiefen Temp. infolge verminderter Molekülbewegung zur Geltung kommt. Auch Dissoziation wird unter den verschiedenen Bedingungen mehr oder weniger stattfinden. — Einfache Gleichungen lassen sich für die B. der verschiedenen Verbb. nicht leicht aufstellen, trotzdem ist Vf. der Ansicht, daß es sich um chem. Individuen handelt. Mehrere Gleichungen werden erörtert.

**Versuche. Dreiwertiges Pt.** Verb.  $C_8H_{15}N_6S_3Pt$ . Vf. hat früher (l. c., S. 875) aus dem K-Salz des 2-Thiol-5-thio-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-thiodiazols und  $H_2PtCl_6$  ein Gemisch von Verbb. mit 3- u. 2-wertigem Pt erhalten, durch Änderung der Konz. hat er jetzt die Verb. mit 3-wertigem Pt rein darstellen können. Aus 0,5652 g K-Salz in 10 ccm W. und 2 ccm  $H_2PtCl_6$  (1 ccm = 0,0301 g Pt). Das trockene Prod. wird mit h. A. und Bzl. gereinigt und ist eine orangefarbene M. — Verb.  $C_8H_{15}S_3Pt$ . 12 ccm  $H_2PtCl_6$  (1 ccm = 0,0260 g Pt) werden zu einer auf ca.  $100^\circ$  erhitzten Lsg. von 0,5500 g Dithioäthylenglykolkalium gesetzt (letzteres dargestellt aus dem Glykol und überschüssigem konz. alkoh. KOH, Auswaschen des Nd. mit wenig A.). Dann wird reichlich W. zugefügt, der Nd. mit W., A., Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet. — **Vierwertiges Pt.** Verb.  $C_8H_{10}S_4Pt$ . Der vorige Vers. wird bei  $80^\circ$  ausgeführt. — Verb.  $(C_2H_5)_3S_2, PtCl_4$ . Aus Triäthyltrisulfid (l. c., S. 1283). Krystallin. Prod. Das Pt kann hier auch als 6-wertig angesehen werden. — **Fünfwertiges Pt.** Verb.  $Pt(C_2H_5 \cdot S)_2Cl$ . Aus Diäthyl-disulfid (Wasserbad, 3—4 Stdn.), wobei sich  $Cl_2$  entwickelt. Orangefarbener Nd. Ident. mit der Verb. aus  $C_2H_5SH$  (l. c., S. 872), damals als solche mit 3-wertigem Pt aufgefaßt. Vf. schreibt ihr jetzt die Formel  $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot S \\ C_2H_5 \cdot S \end{matrix} \gg Pt \cdot Cl$  mit 5-wertigem Pt zu.

— **Verb.  $C_{16}H_{10}N_4ClS_6Pt$** . Aus 4 ccm  $H_2PtCl_6$  (= 0,0400 g Pt) und 0,1058 g K-Salz des Thiodiazols (vgl. oben) in 7,5 ccm W., Waschen des getrockneten Nd. mit A. und Bzl. — **Verb.  $(C_2H_5)_3S_3, PtCl_6$** . Aus Triäthyltrisulfid (l. c., S. 1283). Das Pt kann hier auch als 3-wertig angesehen werden. — **Verb.  $C_{19}H_{25}S_{10}Pt$** . Aus 0,4330 g Dithioäthylenglykolkalium in 8,4 ccm W. und 23 ccm  $H_2PtCl_6$  (1 ccm = 0,0067 g Pt) bei  $25-30^\circ$ . Weiter wie oben bei 3-wertigem Pt; entsteht auch aus der dort angegebenen Mischung bei  $60-65^\circ$ . — **Sechswertiges Pt.** Verb.  $C_{12}H_{20}S_{12}Pt$ . Aus Dithioäthylenglykolkalium, wie bei 3-wertigem Pt, aber bei  $25-30^\circ$ . Hellbraunes Prod. — **Verb.  $C_8H_{20}Cl_2S_2Pt = [(C_2H_5)_2S_2]_2PtCl_2$** . Aus konz. alkoh. Lsg. von Diäthylsulfid und  $H_2PtCl_6$  bei Zimmertemp. in 2—3 Tagen. Das krystallin. Prod. wird in sd. A. gel. (die beim Abkühlen ausfallenden Krystalle vgl. unten). Die Mutterlauge liefert durch Einengen das Prod. obiger Formel, F.  $77^\circ$ . — **Acht-**

wertiges Pt. Verb.  $C_{16}H_{40}S_{16}Pt$ . Aus Dithioäthylenglykolkalium, wie bei 3-wertigem Pt, aber bei  $5-15^{\circ}$ . — Verb.  $C_8H_{16}Cl_4S_2Pt = [(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$ . Aus Diäthylsulfid. Die bei dem Vers. unter 6-wertigem Pt erhaltenen Krystalle sind diese Verb., F.  $198^{\circ}$ . Das Verb. in Aceton ist das eines Nichtelektrolyten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 133—41. Jan. 1923. [3/4. 1922.] Calcutta, Univ.) LINDENBAUM.

Fred W. Upson und Lila Sands, *Die Zersetzung von Aminen im Dampfzustand*. Beim Überleiten von Äthylamin über Kaolin bei  $500^{\circ}$  erhält man hauptsächlich  $NH_3$ , HCN,  $C_2H_2$  und wahrscheinlich  $CH_3CN$  neben kleineren Mengen von  $H_2$  und  $N_2$ . Bei  $700^{\circ}$  entsteht mehr  $C_2H_2$ , weniger C und kein HCN. Bei  $1000^{\circ}$  zerfällt es in die Elemente; nur Spuren von  $C_2H_2$  u. wahrscheinlich  $CH_3CN$  werden gefunden. — Propylamin liefert bei  $700^{\circ}$  hauptsächlich ein Nitril,  $NH_3$ , C und KW-stoffe neben kleineren Mengen von HCN und der Elemente. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2306—10. Okt. [19/6.] 1922. Lincoln [Nebraska], Univ.) SONN.

H. Frank, *Zur Kenntnis der Diolsalze*. cis-Hydroxo-aquotetramminkobalti- und Chromisalze geben beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetatosalze, sondern gehen unter Abspaltung von W. in die entsprechenden Diolsalze über. 1,6-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltdithionat liefert bei dieser Rk. dasselbe Diolsalz wie die cis-Verb., während das analoge Chromisalz im Gegensatz zu seiner cis-Verb. zers. wird. Auf diesem Wege zu heterogenen Diolsalzen von verschiedenen Hydroxo-aquosalzen aus zu gelangen, war nicht möglich; auch B. bas. Salze aus Octammin-di- oder Tetraäthylendiamindiolverbb. mit  $NH_4OH$  gelang nicht.

Experimentelles. Octammindioldikobaltichlorid,  $[(NH_3)_4Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co(NH_3)_4]Cl_4 + H_2O$ , durch Kochen von Hydroxo-aquotetramminkobaltisulfat mit Essigsäureanhydrid und Verreiben mit  $NH_4Cl$ ; aus W. dunkelrubinrote Krystalle, ll. in W. mit neutraler Rk. — Diolbromid,  $[(NH_3)_4Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co(NH_3)_4]Br_4 + 4H_2O$ , aus vorigem durch Versetzen mit  $NH_4Br$ , violettstichig, rote Krystalle. — Tetraäthylendiamindiolkobaltibromid,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2]Br_4 + 2H_2O$ , durch Kochen von cis-Hydroxo-aquodiäthylendiaminkobaltdithionat mit Essigsäureanhydrid (2 Stdn.) u. Verreiben des Reaktionsprod. mit  $NH_4Br$ -Lsg., dunkelrotviolette Krystalle. — Diolchlorid,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2]Cl_4 + 4H_2O$ , aus vorigem mit  $NH_4Cl$ , rotviolette Krystalle, in W. leichter l. als das Bromid. — Dioljodid,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2]J_4$ , analog vorigem, braunrote Krystalle. — Diolozalat,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2](C_2O_4)_2 + 5H_2O$ , hellrote Krystalle. — Diolchromat,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2](CrO_4)_2 + 2H_2O$ , rotviolette Krystalle. — Dioldichromat,  $[en_2Co \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Co en_2](Cr_2O_7)_2 + 2H_2O$  gelbbraune Krystalle. — Octammindioldichromidithionat,  $[(NH_3)_4Cr \langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \rangle Cr(NH_3)_4](S_2O_8)_2 + 4H_2O$ , aus Hydroxo-aquotetramminchromisulfat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, aus dem Diolbromid mit  $Na_2S_2O_8$ . — Einw. von Essigsäureanhydrid auf Rhodochromdithionat führte nicht zu Acetatosalz. — Beim Kochen von Octammindioldikobaltichlorid mit Eg. entsteht ein blaues Salz, wasserfreies Octammindiolsalz, das beim Behandeln mit konz. HCl ein grünes Salz bildet; wss. Lsg. dieses grünen Salzes mit KSCN versetzt, liefert den Analysenzahlen nach unreines Praseosalz,  $[Co \langle \begin{smallmatrix} Cl_3 \\ (NH_3)_4 \end{smallmatrix} \rangle]SCN$ . — Auch Einw. von Eg. auf Octammindioldikobaltirhodanat oder Tetraäthylendiamindioldikobaltibromid führte nicht zu acetylierten Prodd. — Umsetzung von Tetramminrosekobaltsulfat mit Bleiacetat ergab

dunkelrotviolette Blättchen, ll. in W., neutral reagierend, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  keine Fällung gebend, die Analysenzahlen stimmen zu Verb.  $\left[ \text{Co} \left\langle \begin{matrix} (\text{OH})_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{matrix} \right\rangle (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O} \right]$ .

Wird dieses bei  $80^\circ$  getrocknete Salz in Eiswasser gel. und mit  $\text{NaJ}$  versetzt, so entsteht ein rosaroter Nd., dessen Analyse für ein unreines Salz der Formel  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$  spricht. (Wissensch. u. Ind. 2. 8—17. 15/1. Hamburg.)

HABERLAND.

**Erich Krause und Bruno Wendt**, *Aluminiumtrialkylätherate*. Genannte Verb. werden erhalten durch Einw. von Halogenalkylen in absol. äth. Lsg. auf „Elektronmetall“ (Legierung von  $\text{Al} + \text{Mg}$ , Griesheim-Elektron), wie auch aus wasserfreiem  $\text{AlHgl}_3$  und äth. Alkyl- $\text{MgHgl}$ . Die gewonnenen Prodd. lassen sich bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillieren, ohne den Ä. zu verlieren; Analysen ergaben die allgemeine Formel  $4\text{R}_3\text{Al} + 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Experimentelles. *Aluminiumtriäthylätherat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Al}_4 = 4\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Darst. analog der B. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  aus 24 g Drehspänen des Elektronmetalls, 400 ccm absol. Ä. und 150 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , ohne Zugabe von Jod. Nach beendeter Rk. und Abdest. des Ä. wird der Rückstand aus dem Ölbad bei  $140\text{--}180^\circ$  bei 14—16 mm Druck dest. unter Kühlung einer Vorlage mit Eis, der zweiten mit fl. Luft; in letzterer sammelt sich der aus überschüssiger  $\text{Mg}$ -Verb. abgespaltene Ä. Das Ätherat wird in  $\text{N}$ -Atmosphäre dest.,  $\text{Kp}_{16} 112^\circ$ , farblose, leicht bewegliche Fl., in zugeschmolzenen Röhren auch am Licht jahrelang unzers. haltbar, an Luft erhitzt es sich unter sehr starker Rauchtentw., bisweilen tritt Entflammung ein. Heftige Zers. mit W., äth. oder Bzl.-Lsgg. mit W. versetzt zeigen ruhige Zers. unter B. von kolloidalem oder gelartigem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Unzersetzt destillierbar auch bei gewöhnlicher Temp.  $\text{Kp. } 216\text{--}218^\circ$ . Weitere Mol. Ä. werden von dem Ätherat nicht aufgenommen. Das Ätherat entsteht ebenfalls aus  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  u. trockenem Ä. Zur Darst. größerer Mengen des Ätherats ist seine B. aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  und wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  zu empfehlen:  $\text{Mg}$ -Verb. aus 160 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in 400 ccm absol. Ä. wird mit 50 g sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  allmählich versetzt und wie oben beschrieben dest. Enthält das Destillat noch Halogen, so wird es sofort eingetragen in die  $\text{Mg}$ -Verb. von 50 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in Ä. und nach beendeter Rk. nochmals dest.  $\text{Kp}_{16} 112^\circ$ ,  $\text{Kp}_{13.5} 110,5^\circ$ ;  $\text{D}_{17.4}^{17.4}$  (Vak.) 0,8200;  $n_{\text{H}\alpha} = 1,43433$ ,  $n_{\text{D}} = 1,43700$ ,  $n_{\text{H}\beta} = 1,44349$ ,  $n_{\text{H}\gamma} = 1,44884$  (bei  $17,4^\circ$ ). — *Aluminiumtrimethylätherat*,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Al}_4$ . B. analog der Äthylverb.  $\text{Kp}_{15} 68^\circ$ , entzündet sich an Luft, erstarbt nicht in einer Kältemischung. — *Aluminiumtri-n-propylätherat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Al}_4$ . B. analog der Äthylverb. aus Elektronmetall,  $n$ -Propylchlorid u. Ä. unter Zugabe von Jod, Dest. im Hochvakuum unter Kühlung mit Eiskochsalz und fl. Luft. Von  $\text{Mg}$ -Salzen befreites Prod. kann auch im gewöhnlichen Vakuum dest. werden.  $\text{Kp}_{13} 135^\circ$ , raucht stark an Luft, ohne sich im allgemeinen zu entzünden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 466—72. 7/2. 1923. [27/12. 1922.] Berlin, Anorgan.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

HABERLAND.

**Hans Müller**, *Zur alkoholischen Vergärung des Formaldehyds*. Die kürzlich von ERICH MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3214; C. 1922. I. 447) beschriebene Vergärung des Formaldehyds gemäß der Formel  $3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{CH}_3\cdot\text{OH}$  durch  $\text{Os}$  wird vom Vf. als CANNIZZAROSCHE Rk. gedeutet, die in 2 Phasen verläuft. Anfänglich bilden sich  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCOOH}$ , darauf erleidet diese eine Dismutation zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Der in der 2. Phase neugebildete Formaldehyd wird wiederum in ein Gemisch von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCOOH}$  umgewandelt usw. (Helv. chim. Acta 5. 627—28. 1/7. [31/5.] 1922. Basel, Physiol.-chem. Anstalt.)

OHLE.

**C. Amberger und K. Bromig**, *Beiträge zur Synthese der Fette (Glyceride)*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 42. 193; C. 1922. II. 534.) Entgegen den bisherigen Literaturangaben ist das in den Fetten aufgefundene Palmitodistearin

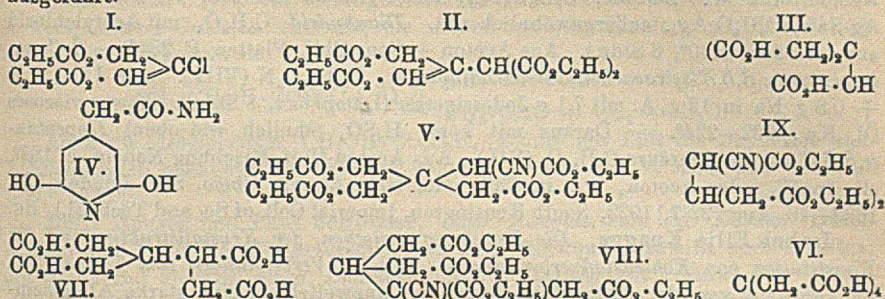
vom F. 68° als  $\beta$ -Palmito- $\alpha, \alpha$ -distearin anzusehen, während das gleichfalls natürlich vorkommende Isomere vom F. 63°  $\alpha$ -Palmito- $\alpha, \beta$ -distearin darstellt. Das  $\alpha$ -Monostearin wurde über Acetonglycerin nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1167. 53. 1606; C. 1920. III. 826) dargestellt. F. 80,9°. — Daraus mit Palmitinsäurechlorid  $\alpha$ -Stearo- $\alpha, \beta$ -dipalmitin in Chinolin u. Chlf. bei Zimmertemp. Aufarbeitung wie üblich. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ä. F. 63,5°. Ist ident. mit dem am wenigsten l. Glycerid des Gänsefettes. —  $\alpha, \beta$ -Dipalmitin- $\alpha$ -jodhydrin aus Alival (Höchst) und Palmitinsäurechlorid in Chinolin und Chlf. bei Zimmertemp. Aus viel A. umgelöst. F. 46,2°. — Daraus durch Kochen mit wasserhaltigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Ggw. von  $\text{AgNO}_3$  unter Acylwanderung  $\alpha, \alpha$ -Dipalmitin. Aus A. weiße Flöckchen vom F. 69,5°. — Dieses mit Stearinsäurechlorid bei Zimmertemp. wie üblich verestert liefert  $\beta$ -Stearo- $\alpha, \alpha$ -dipalmitin. F. 59,1°. — Durch Einw. von K-Stearat auf  $\alpha, \beta$ -Dipalmitin- $\alpha$ -jodhydrin bei 140—160° (6 Stdn.) wurde ein Prod. vom F. 59° erhalten. Eine einheitliche Verb. konnte daraus nicht isoliert werden. Augenscheinlich ein Gemisch der beiden isomeren Stearodipalmitine. —  $\alpha$ -Palmito- $\alpha, \beta$ -distearin wurde in üblicher Weise aus  $\alpha$ -Monopalmitin dargestellt. Nach wiederholtem Umlösen aus Ä. F. 63,2°. —  $\alpha, \beta$ -Distearin- $\alpha$ -jodhydrin aus  $\alpha$ -Jodhydrin u. Stearinsäurechlorid. F. 52,6°. Daraus mit  $\text{AgNO}_3$ , wie oben  $\alpha, \alpha$ -Distearin. F. 79,5°. Daraus  $\beta$ -Palmito- $\alpha, \alpha$ -distearin vom F. 67,9°. — Durch Einw. von Ölsäurechlorid auf  $\alpha$ -Monopalmitin in Chinolin und Chlf. bei 30—35° entsteht  $\alpha$ -Palmito- $\alpha, \beta$ -diolein, gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit ranzigen Geruch u. Geschmack annimmt. — Verss., das  $\beta$ -Oleo- $\alpha, \alpha$ -distearin durch Veresterung von  $\alpha, \alpha$ -Distearin mit Ölsäurechlorid zu gewinnen, schlugen fehl. Das Chlorid trat augenscheinlich nicht in Rk. —  $\alpha$ -Monoolein wurde über die Acetonverb. bereitet. Dickfl., schwach gelbes Öl mit der Jodzahl 67,22. Die Einw. von Stearinsäurechlorid auf diese Substanz lieferte nur geringe Mengen eines schwach gelben kristallinen. Prod. vom F. 42° und der Jodzahl 31,4, augenscheinlich  $\alpha$ -Oleo- $\alpha, \beta$ -distearin. Das Hauptprod. war Stearinsäureanhydrid. (Biochem. Ztschr. 130. 252—66. 20/6. [17/3.] 1922. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.) OHLE.

J. Pirak, Zur Frage der asymmetrischen Synthese. Vf. versuchte, die Addition von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  an Acetaldehyd durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht in a. Sinne zu leiten. Das zirkular polarisierte Licht wurde nach MASCART erzeugt, indem ein durch ein NICOLSches Prisma linear polarisierter Strahl durch ein  $\frac{1}{4}$   $\lambda$ -Glimmerblättchen hindurchgeschickt wurde, dessen opt. Achse mit der Schwingungsebene des Lichtstrahls einen Winkel von  $\frac{1}{4} \lambda$  oder einem ungeraden Vielfachen davon einschloß. Die Bisulfitverb. des Aldehyds wurde dann mit KCN umgesetzt und das entstandene Oxynitril zur Milchsäure verseift. Die so bereitete Säure erwies sich indessen als opt.-inakt. (Biochem. Ztschr. 130. 76—79. 20/6. [1/3.] 1922. Brünn, Techn. Hochsch.) OHLE.

Christopher Kelk Ingold und Lewis Charles Nickolls, Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren. Teil VII. Isobutyl- $\alpha, \gamma, \gamma'$ -tricarbonsäure und Methantetraessigsäure. (VI. vgl. INGOLD und PERREN, Journ. Chem. Soc. London 121. 1414; C. 1923. I. 40.) Aus Citronensäure wurde über Acetondicarbonsäure u. deren Diäthylester der  $\beta$ -Chlorglutaconsäurediäthylester (I.) hergestellt, der mit Na-Malonester in (II.) überging, dessen Hydrolyse Isobutyl- $\alpha, \gamma, \gamma'$ -tricarbonsäure (III.) lieferte. Zum Beweis der Konst. wurde III. mit  $\text{NH}_3$  in das Pyridinderiv. (IV.) übergeführt, dessen Oxydation aber keine identifizierbare Säure, sondern eine bläulichgrüne Substanz von hohem Mol.-Gew. ergab. Deshalb wurde durch Red. mit Na-Amalgam Methantriessigsäure (vgl. Teil VI.) hergestellt, wodurch die Konst. von III. feststeht. — Der Triäthylester von III. kondensiert sich mit Cyanessigeste zu einem Prod. (V.), das bei der Hydrolyse Methantetraessigeste (VI.) liefert. Da bei dieser Methode statt VI. auch das Isomere (VII.) sich hätte bilden können, wurde



dieses durch Hydrolyse von VIII., das aus  $\omega$ -Cyanmethantriessigester (IX.) mit Jodessigester entsteht, gewonnen. — Krystallograph. Messungen der Methantetraessigsäure — bemerkenswert wegen deren s. Bau — wurden von KNAGGS (nachst. Ref.) ausgeführt.



Versuche. *Acetondicarbonensäure*. Besser als die Darst. nach JERDAN (Journ. Chem. Soc. London 75. 809 Anm.; C. 99. II. 707) geht folgendes Verf.: So schnell als möglich werden unter Rühren 2 kg rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15%  $\text{SO}_3$ ; D. 1,920) zu 1 kg fein gepulverter hydratisierter Citronensäure gegeben. CO entweicht unter Wärmeentw., nach 15 Minuten wird mit Eis-Salzmischung gekühlt, 1 kg Eis unter Rühren zugegeben, durch Glaswolle filtriert und in der hydraul. Presse gepreßt. Ausbeute 450 g = ca. 80% der Theorie. — *Diäthylester*. Aus der Säure (300 g) bei 0° mit A. (500 g), der bei Zimmertemp. mit HCl gesätt. war. Unter öfterem Schütteln wird 48 Stdn. stehen gelassen, mit W. versetzt, mit Ä. extrahiert u. durch Dest. unter vermindertem Druck vom Acetessigester getrennt, von dem 5–10% im Rohprod. sind. Ausbeute 240 g = 60%, Kp.<sub>15</sub> 141–143°. —  $\beta$ -Chlorglutaconsäure. Darst. nach BURTON und VON PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 145) liefert nur Spuren unreiner Säure neben hauptsächlich einem Chlorest. F. 96°, der anscheinend bei der Hydrolyse nicht die Säure ergibt. 70% Ausbeute dagegen werden erhalten bei schnellem Mischen des vorigen Diäthylesters (90 g) mit  $\text{PCl}_5$  (95 g) (Temp. muß unter 50° bleiben), worauf in W. gegossen wird (öfterer Eiszusatz). Das rote Öl wird mit Ä. extrahiert und 2½ Stdn. mit sd. 20%ig. HCl hydrolysiert. — *Diäthylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}$  (I.). Aus der Säure (100 g) mit 300 g A. und 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 ccm hohem mit Kühler verbundenem Fraktionieraufsatz. In die sd. Mischung wurde aus einer anderen Flasche A.-Dampf eingegeben, bis 1,5 l im Aufganggefäß gesammelt waren. Ausbeute 120 g = 90% der Theorie, Kp.<sub>11</sub> 135–140°. — Davon 1 Mol. mit 1,2 Mol. Na-Malonester in k. A. ergab *Isobutyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_8$  (II.), Kp.<sub>12</sub> 220–222° unter leichter Zers. Ausbeute an Reinprod. 50%. — *Cyanisobutylentricarbonsäuretriäthylester*, aus I. mit Na-Cyanessigester, Kp.<sub>12</sub> ca. 230° mit starker Zers., konnte daher nicht rein erhalten werden. — *Isobutyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -tricarbonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$  (III.). Aus II. mit sd. 20%ig. HCl (48 Stdn.). Ausbeute an sirupösem Rohprod. 85%. Aus konz. HCl, Ä. oder Chlf. + Aceton Nadeln, F. 140°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä., Chlf. und Bzl. — *Triäthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_9$ , Kp.<sub>11</sub> 174–175°. Kondensiert nicht mit Na-Malonester. — *2,6-Dioxyppyridin-4-acetamid*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$  (IV.). Aus dem Triäthylester von III. mit wss.  $\text{NH}_3$ . Krystalle, F. 228°, werden beim Lösen in W. unter Luftzutritt grün. — *Methantriessigsäure*, aus III. mit Na-Amalgam + HCl.

$\omega$ -Cyanmethantetraessigsäuretetraäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_9\text{N}$  (V.). Aus dem Rohtriäthylester von III. (13,6 g) mit 11,3 g Cyanessigester, 2,3 g Na und 30 g A. (Dampfbad, 5 Stdn.). Kp.<sub>12</sub> 234–235°, viscoses, schwach gelbes Öl. Ausbeute 80%. — Daraus durch Hydrolyse mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12 Stdn.), dann Versetzen mit 2 Vol. W. (Kochen, 7 Stdn.), wobei der A. entweicht. *Methantetraessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$ , deren Kry-

stalle noch durch sd.  $\text{NaNO}_3 + \text{HCl}$ -Lsg. (einige Minuten) gereinigt werden müssen. Weitere Reinigung siehe im Original. Glänzende Oktaeder, beginnen bei  $226^\circ$  unter Entw. von W. zu erweichen, bei schnellem Erhitzen F.  $248^\circ$ ; wl. in Ä., l. in Aceton oder W. Ba-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{Ba}_2$ , lange Nadeln aus sehr verd. Lsgg., swl. Ag-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{Ag}_4$ , außergewöhnlich unl. *Dianhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ , mit Acetylchlorid aus der Säure ( $140^\circ$ , 6 Stdn.). Aus Aceton + Spur Chlf. Platten, F.  $284^\circ$ . —  $\beta$ -Cyanisopentan- $\alpha,\beta,\delta,\delta'$ -tetracarbonsäuretetraäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}$  (VIII.). Aus IX. (10 g) + 0,8 g Na in 12 g A. mit 7,1 g Jodessigester (Dampfbad, 3 Stdn.). Etwas viscoses Öl,  $K_{p_{10}} 222-224^\circ$ . — Daraus mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ähnlich wie oben) Isopentan- $\alpha,\beta,\delta,\delta'$ -tetracarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8$  (VII.). Aus Aceton-Chlf.-Mischung Nadeln, F.  $182^\circ$ , sl. in W. oder Aceton, wl. in Chlf. oder Bzl. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1638—48. Aug. [22/7.] 1922. South Kensington, Imperial Coll. of Sc. and Technol.) BE.

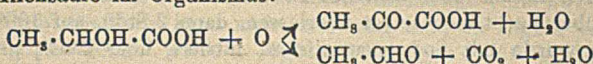
Isabel Ellie Knaggs, *Die Beziehung zwischen der Krystallstruktur und der Konstitution von Kohlenstoffverbindungen*. Teil I. *Verbindungen vom Typus  $\text{CX}_4$* . Vf. geht aus von der Arbeitshypothese, der unzweifelhaft eine starke Allgemeintendenz entspricht, daß die symmetrischsten Molekülstrukturen auch die symmetrischsten krystallograph. Formen ergeben, wenn auch das Gegenteil nicht notwendig der Fall zu sein braucht. Verbb. vom Typus  $\text{CX}_4$ , wo X ein Einzelatom bzw. eine Gruppe ist, die die trigonale Symmetrie ihrer Bindung an das Zentralatom nicht zerstört, müßten kubische Krystalle liefern, was auch bei den aus der Literatur angeführten Beispielen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CS}_4$ ,  $\text{C}(\text{N}:\text{O})_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$  der Fall ist. 4 von ihnen geben bei tieferer Temp. Modifikationen von niedriger Symmetrie, was wohl auf dichter Packung der Moleküleinheiten beruht. — Von komplexeren Fällen wird *Pentaerythrit*,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{-OH})_4$ , vom Vf. als tetragonal holoedr. angesehen, im Gegensatz zu MARTIN (N. Jahrb. f. Mineral. 7. Beil. 18), der es zur ditetragonal-pyramidalen Klasse rechnet. *Pentaerythrittetrabromid* ist als monoklin holoedr. von pseudokub. Symmetrie ermittelt worden. *Pentaerythrittetranitrat*,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{-O}\cdot\text{NO}_2)_4$ ,  $a:c = 1:0,506$ ,  $D_{20} 1,773$  (korr.), Brechungsindices  $\epsilon = 1,553$ ;  $\omega = 1,554$ ; *Pentaerythrittetraacetat*,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{-O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4$ ,  $a:c = 1:0,324$ ;  $D_{18} 1,213$  (korr.),  $\epsilon = 1,483$ ;  $\omega = 1,433$  und *Methantetraessigsäure*,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H})_4$ ,  $a:c = 1:0,560$ ;  $D_{20} 1,460$  (korr.);  $\epsilon = 1,518$ ;  $\omega = 1,487$ , für die genaue krystallograph. Daten gegeben sind, krystallisieren tetragonal holoedr. mit Ausnahme des Pentaerythrittetraacetats, dessen Klasse unsicher ist. Tetraäthylorthocarbonat,  $\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ , krystallisiert im tetragonalen System und ist pseudokub., während  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  als orthorhomb. beschrieben wird. — Da bei den angeführten Verbb. aus den Molekülkonfigurationen die beobachtete Krystalsymmetrie auch abgeleitet werden kann, ist es also sehr wahrscheinlich, daß die krystallograph. Symmetrie ein Ausdruck der Molekülstruktur ist. (Journ. Chem. Soc. London 123. 71—79. Jan. 1923. [1/11. 1922.] South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.) BEHRLE.

L.-J. Simon, *Unmittelbare Oxydation der Ester von Oxyssäuren mit Sauerstoff oder Luft*. *Milchsäureester* erleiden bereits durch den Luftsauerstoff Oxydation zu *Brenztraubensäureester*. Die Rk. vollzieht sich in der Kälte langsam, selbst durch O, und wird durch Licht und Schütteln beschleunigt. So kann nach 8 Tagen *Brenztraubensäureester* nachgewiesen werden. In der Wärme wurde die Oxydation mittels Durchleitens von Luft beim *Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Amylester* verfolgt. Nach einigen Stdn. tritt der Geruch nach *Brenztraubensäureester* auf u. nach abermals einigen Stdn. konnte der *Methyl- und Äthylester* als Phenylhydrazon nachgewiesen werden: in 24—48 Stdn. betrug die Ausbeute 5—10%. Wärme wirkt nur bis zu einem gewissen Grade günstig, bei weiterer Steigerung setzen Nebenrkk. ein, B. von *Lactyllactaten*, Änderung der Richtung der Oxydation, gegenseitige Umsetzung der Prodd. der Rk. Beim *Butylester* entstanden in 20 Stdn. bei  $180^\circ$  9 bis 10% *Ketosäureester*. Der Nachweis erfolgte über das Phenylhydrazon durch

Titration der freien Säure. — Bei langsamer Oxydation unter Schütteln am Licht vollzieht sich eine zweite Rk.:



Diese beiden Oxydationsrichtungen erklären, weshalb mit Oxydationsmitteln ein so kompliziertes Gemisch entsteht; sie stehen auch im Einklang mit dem biolog. Abbau der Milchsäure im Organismus:

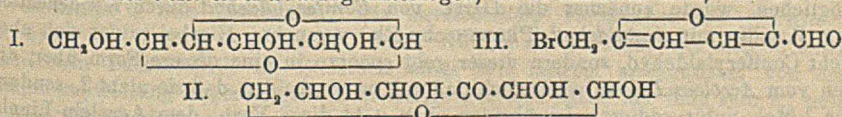


Auch für *Äthylglykolat*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , konnte mit Luft die Oxydation zum *Äthylglyoxylat* nachgewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 489—91. 18/9.\* 1922.)

SIELISCH.

Emil Heuser und Paul Schlosser, *Über Acetylderivate des Xylans*. Durch Kochen von Xylan mit *Essigsäureanhydrid* unter Rückfluß wird eine Verb. erhalten, die annähernd die Zus. eines *Diacetats* (53,55%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) hat. Einw. von *Acetylchlorid* auf Xylan bei Zimmertemp. führt ebenfalls annähernd zum *Diacetat* (54,30%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ). Offenbar werden die Acetate z. T. wieder durch Essigsäure bezw. HCl verseift. Mit Essigsäureanhydrid im Überschuß und Pyridin wird die Verseifung eingeschränkt und das *Diacetat* (55,40%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) in einer Ausbeute von 90% der angewandten Substanz erhalten. Katalysatoren sind nicht nötig, mildern aber (wie insbesondere  $\text{HNO}_3$ ) die Reaktionsbedingungen. Man erwärmt z. B. 5 g Xylan, 100 g Essigsäureanhydrid und 1 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,39) auf dem Wasserbad auf 60° 25 Minuten und fällt das *Diacetat* mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  als reinweißen Nd. aus. Ll. in Pyridin, schwerer l. in Chlf. und Aceton, unl. in W., A., Ä. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Trockenes Xylan reagiert nur schwer, in gequollenem Zustand reagiert es leicht. Ein höheres Acetat als das *Diacetat* war nicht zu erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 392—95. 10/1. 1923. [8/12. 1922.] Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. f. Cell.-Chem.) BUGGE.

Harold Hibbert und Harold S. Hill, *Studien über Cellulose*. II. *Über die Einwirkung trockenen Bromwasserstoffs auf Kohlehydrate und Polysaccharide*. (I. vgl. HIBBERT, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 256. 334; C. 1921. III. 1000.) HIBBERT hat es wahrscheinlich gemacht, daß der „Kern“ der *Cellulose* eine Anhydroglucose (I.) ist, im Gegensatz zu CROSS und BEVAN („Cellulose“ 1918. 334; C. 1919. III. 1028), welche die *Cellulose* als ein polymeres Keton (II.) auffassen. Da letztere sich besonders auf die Beobachtung von FENTON und Mitarbeitern (vgl. FENTON und ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 95. 1334; C. 1909. II. 1057) stützen, daß aus *Cellulose* und *Ketosen* mit trockenem HBr große Mengen von *ω-Brommethylfurfurol* (III.), aus *Aldosen* dagegen nur Spuren davon gebildet werden, haben Vff. dies Verf. einer Prüfung unterzogen, da es auffallen muß, daß die Einw.



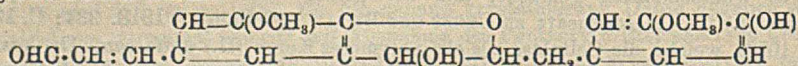
verd. Säuren sowohl bei *Glucose* wie *Fructose* zu dem entsprechenden *ω-Oxy-methylfurfurol* führt. Vff. erhielten aus *Cellulose* 56%, *Cellulose* 27%, *α-Methylglucosid* 15%, *Rohrzucker* 35%, *Glucose* 12%, *Lactose* 7% Ausbeute an rohem kristallin. Prod. III. Die Resultate weichen von denen von FENTON u. GOSTLING bedeutend ab und zeigen vor allem, daß nicht nur *Ketosen*, sondern auch *Aldosen* von trockenem HBr in III. übergeführt werden, daß die Rk. daher als Kriterium für die Ggw. ersterer, bezw. Abwesenheit letzterer in der *Cellulose* wertlos ist. Das Ansteigen der Ausbeute von *Glucose* über *Methylglucosid*, *Cellulose* zu *Cellulose* scheint mit der Abnahme freier Aldehydgruppen zusammenzuhängen, aber auch andere offenbar raumchem. Unterschiede kommen in Frage, das zeigen

die sehr verschiedenen Zahlen bei den stereoisomeren Disacchariden Cellobiose, Rohrzucker, Lactose, so daß die Rk. vielleicht für Konfigurationsbest. wertvoll werden kann. Glucose lieferte übrigens das reinste Prod. — Zusätze von Katalysatoren zur Verbesserung des Verf. waren ohne Erfolg.

Versuche. 10 g Kohlehydrat wurden mit 250 ccm einer mit HBr (katalyt. aus H und Br durch Leiten über erhitztes Pt dargestellt) gesätt. Chlf.-Lsg. in einer Druckflasche über Nacht selbst überlassen, dann 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Am folgenden Tag wurde mit Soda neutralisiert, filtriert, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Chlf. unter vermindertem Druck unterhalb 30° verdampft, der Rückstand im Vakuumexsiccator möglichst schnell auf konstantes Gewicht gebracht, da er sich in 1—2 Tagen zers. — Die Höchstausbeute an *ω*-Brommethylnfurfurol (III.) aus Cellulose betrug 5,6 g, nach der Reinigung mit Ä. und Lg. unter Verwendung von Tierkohle 3,5 g. Hellgelbe Krystalle, F. 60°. Bei Glucose (Ausbeute 1,2 g) war das Prod. schon nach einmaligem Umlösen aus Ä. rein. Fructose reagiert heftiger als die anderen Kohlehydrate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 176—82. Jan. 1923. [17/8. 1922.] New Haven [Connect.], YALE Univ.)

LINDENBAUM.

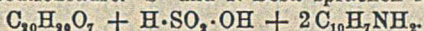
Peter Klason, III. Beitrag zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1864; C. 1920. III. 891.) Zur Darst. des *Ca*-Salzes der *β*-Lignosulfonsäure wird aus frischer Sulfitablauge (3 l) mit *β*-Naphthylaminchlorhydrat (60 g) die *α*-Lignosulfonsäure ausgefällt und entfernt, die Lsg. bei ca. 30° unter Zusatz von Kreide konz., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub> entfernt und die Lsg. mit CH<sub>3</sub>OH versetzt; Reinigung durch Wiederholung des Verf. Die ziemlich konz. Lsg. des Salzes in W. gibt mit einer Lsg. von *β*-Naphthylaminchlorhydrat schmutzighellgelbe, voluminöse Fällung: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub> + H·SO<sub>3</sub>·OH + 2 C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> = C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Vf. nimmt an, daß *β*-Lignin durch Kondensation von 1 Mol. Coniferylaldehyd mit 1 Mol. Kaffeensäure entstanden ist, analog der B. des *α*-Lignins aus 2 Mol. Coniferylaldehyd. Dann müßte dasselbe Stellungsverhältnis der Nebengruppen vorliegen wie in *α*-Lignin, das dem der Protocatechusäure entspricht. Diese Säure wird in der Tat beim Schmelzen vor *β*-lignosulfonsaurem Ca mit KOH erhalten. *α*-Lignin dürfte folgende Formel haben:



Diese Formel würde die Entstehung folgender im Nadelholzteer vorkommender Substanzen aus Lignin verständlich machen: Guajacol, Brenzcatechin, m- und p-(nicht o)-Kresol, Methyl-, Äthyl- und n-Propylkresol, Methylalkohol, Allylalkohol, Silvan (2-Methylfuran). Um eine Synthese des *α*-Lignins vom Vanillin aus zu ermöglichen, wurde zunächst die Darst. von Coniferylaldehyd durch Kondensation von Vanillin mit Acetaldehyd (PERKINSche Rk.) versucht. Hierbei bildet sich aber nicht Coniferylaldehyd, sondern dieser geht spontan in eine dimere Form über, die sich vom Acrolein-Lignin wesentlich dadurch unterscheidet, daß sie nicht 2, sondern nur 1 Mol. Sulfid addiert. Im übrigen aber steht diese Verb. dem Acrolein-Lignin im Bau sehr nahe und ist höchstwahrscheinlich ident. mit dem „Hemi-Acrolein-Lignin“, das aus Acrolein-Lignin durch gelinde Behandlung mit Kalkwasser entsteht. Hemi-Acrolein-Lignin ist unl. in Sulfitkochsäure. — Bei der Oxydation von Coniferin in essigsaurer Lsg. mit Luft in Ggw. von Platinasbest wird durch Extraktion mit Ä. eine Fl. erhalten, die mit Phloroglucin und HCl die typ. Fichtenholzrk. gibt. Die essigsäurehaltige Fl. wurde mit Sulfitkochsäure versetzt, im zugeschmolzenen Rohr erwärmt und das nach Entfernung von Calciumsulfid u. BaSO<sub>4</sub> erhaltene Filtrat mit *β*-Naphthylaminchlorhydrat versetzt, worauf Gelbfärbung und geringe gelbe Fällung eintrat; N-Best. ließ auf B. der dimeren Verb. schließen.

Der Aufbau des Jahresringes dürfte wahrscheinlich in der Weise vor sich gehen,

daß die Pflanze mit Hilfe des Chlorophylls außer Zucker auch *Coniferylalkohol* bildet, der an Zucker zu *Coniferin* gebunden wird, das zugleich mit dem Zucker zum Cambium hinabwandert. Hier entsteht durch Spaltung des Glykosids freier *Coniferylalkohol*, der von der Luft zum *Coniferylaldehyd* oxydiert wird, welcher letzterer sich spontan zu *Acrolein-Lignin* kondensiert. Aus diesem u. aus Zucker entsteht durch die Einw. des Protoplasmas des Cambiums eine wahrscheinlich acetalartige Verb. zwischen Cellulose u. *Acrolein-Lignin*; die Verb. kann nicht esterartig sein, da *Lignin* aus Holz durch Alkalien erst bei ca. 200° gel. wird. — Will man die gegen Sulfite akt. dimere Form des *Coniferylaldehyds* erhalten, so muß man von aus *Coniferin* mit Emulsin hergestelltem *Coniferylalkohol* ausgehen. Hierbei setzte sich aus neutraler Lsg. ein weißes Pulver ab, das nur sehr schwache *Ligninrk.* gab und sauer reagierte. Es löste sich beim Kochen mit Sulfitekohlsäure zum größten Teil. Mit  $\beta$ -Naphthylaminchlorhydrat entstand gelbe Fällung, die in W. weit mehr l. war als das  $\beta$ -Naphthylaminsalz der  $\alpha$ -Lignosulfonsäure. S- und N-Best. sprachen für die Formel:



Offenbar hat sich *Coniferylalkohol* zu der dimeren, gegen Sulfite akt. Form autoxydiert, die als ident. mit dem *Acrolein-Lignin* des Holzes zu betrachten ist. — Durch seine Verss. hält Vf. nunmehr die Synthese von  $\alpha$ -*Lignin* in seiner Hemi-Form vom *Vanillin* aus und den Aufbau von  $\alpha$ -*Lignin* wie auch von  $\beta$ -*Lignin* vom *Coniferylalkohol* aus für durchgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56: 300—8. 10/1. 1923. [30/10. 1922.]

BUGGE.

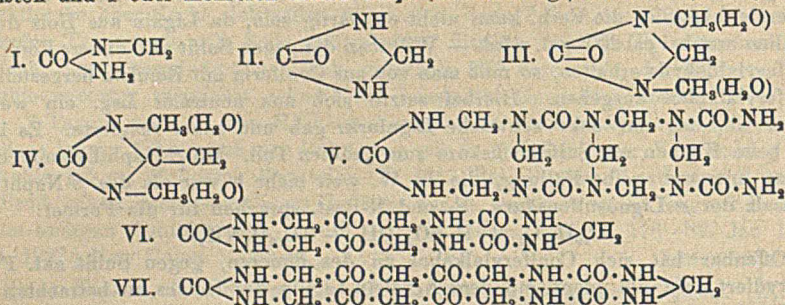
Ch. Bedel, *Über ein Polymeres der Cyanwasserstoffsäure*. Extrahiert man *Azulmin* nach dem Vorgang von LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6: 99), WIPPERMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7: 767) u. LESCOEUR u. RIGAUT (C. r. d. l'Acad. des sciences 89: 310) mit w. Ä. und krystallisiert die so gewonnenen Krystalle aus W. unter Zusatz von Tierkohle um, so weicht die Zus. dieses Prod. von der Formel HCN nicht unerheblich ab. Dagegen erhält man gut stimmende Zahlen beim Einengen der wss. Mutterlauge in Ggw. von Tierkohle. Nach der ebullioskop. Best. des Mol.-Gew. in  $CH_3OH$  liegt *Aminopropandinitrilhydrocyanid*,  $[HCN]_4$ , vor. Farblose, in trockenem Zustande lichtbeständige Prismen, F. 179° (Zers.). Bei langsamem Erhitzen erfolgt Zers. bei 150° unter Entw. von  $NH_3$  und HCN. Bei 15° lösen 100 g Methylcyanid 8,25 g,  $CH_3OH$  6,1 g, A. 2,7 g, Ä. 0,9 g, W. 0,3 g; W. von 100° 15,9 g. 1 g pro kg ist tödlich für das Kaninchen. Die neutrale wss. Lsg. scheidet nach wenigen Stdn. braune Flocken ab. In alkoh. Lsg. opt.-inakt. Verd.  $H_2SO_4$  und HCl entwickeln pro Mol. 1 Mol. HCN. Mit  $Ba(OH)_2$  in wss. Lsg. entstehen *Glykoll*,  $NH_3$ , *Ba-Oxalat* u. wenig  $BaCO_3$ . Beim Erwärmen mit alkoh. KOH u. Chlf. tritt Carbylamingeruch auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176: 168—71. 15/1.\*.) Rr.

Edmund O. von Lippmann, *Ein merkwürdiges Vorkommen von Harnstoff*. Vf. hatte vor Jahren Gelegenheit, einen Nd. zu untersuchen, der sich in einer mährischen Zuckerfabrik im Endstück eines seit langem unbenutzten, von der Hauptdampfleitung abgezweigten Rohrstrangs gebildet hatte, der teils sehr h., teils kältere Räume durchsetzte. Es war ein lockeres, aber hartes Haufwerk säulenförmiger Krystalle, die nach  $NH_3$  rochen, und die Unters. ergab, daß es sich um *Harnstoff* handelte. Vf. glaubt, daß derselbe aus primär gebildetem carbaminsaurem Ammonium entstanden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56: 566—67. 7/2. [6/1.]

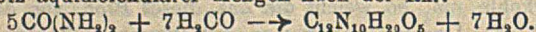
LINDENBAUM.

Marc van Laer, *Über die Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit Formalddehyd*. Aus den beiden Komponenten erhielt STEFANO DI PALMA (Boll. Chim. Farm. 51: 76; C. 1912. II. 329) ein Prod. von der Zus.  $C_2H_4N_2O_3$ , enthaltend 31,1% N. Es kann als einfaches Additionsprod. oder als ein komplexes Ammoniumhydroxyd der Verb.  $C_2H_4N_2O$  angesehen, der die Formel I. oder II. zukommt. Vf. nimmt an, daß in der Kälte ein Mol.  $CH_2O$  mit einem Mol. Harnstoff zunächst

der *s. Monomethylenharnstoff* (II.) entsteht, der sich alsdann zur *a. Form* (I.) oder zu deren *Hydrat* tautomerisiert. — Demzufolge wäre bei der Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf *s. Dimethylharnstoff* bei gewöhnlicher Temp. das Dihydrat des Methylen-dimethylharnstoffs (III.) zu erwarten, andererseits ist die Hydratb. in der Wärme sehr unwahrscheinlich. Das gelbliche Prod., das sich nach 24 Stdn. aus 1 Mol. Dimethylharnstoff und 1 oder mehreren Molen  $\text{CH}_2\text{O}$  niederschlägt, enthält 18,2—18,9% N,



während sich für III. 20,6% berechnet. Der N-Gehalt entspricht einem *Diäthylendimethylharnstoff* (IV.), der durch Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf III. entsteht. — *Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf Harnstoff in der Wärme.* Erwärmt man Harnstoff mit Formol, so entstehen in W. und anderen neutralen Lösungsm. unl. eiweißartig koagulierte Massen. Beim Verhältnis 1:1 beträgt der N-Gehalt 36,4%, beim Verhältnis 1 Harnstoff zu 2  $\text{CH}_2\text{O}$  beträgt er 28,5% u. mit überschüssigem  $\text{CH}_2\text{O}$  21,2%. Die Prodd. sind gegen Lackmus neutral. — *Verb. mit 36,4% N* von der Formel  $\text{C}_{12}\text{N}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , entsteht also trotz äquimolekularer Mengen nach der Rk.:



In k. Mineralsäuren unl., l. in w. Bildet als einsäurige Base mit konz. HCl das *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{12}\text{N}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5, \text{HCl}$ , wl. in w. W. Die Base selbst ist in verd. Alkali unl. Konz. Alkalien entwickeln in der Wärme  $\text{NH}_3$ . Auch mit Sn u. HCl bildet sich  $\text{NH}_3$ , mit Hypobromit aber nur sehr langsam  $\text{N}_2$ . Als wahrscheinlichste Formel erscheint die eines *Heptamethylentetracarboxyltricarbamids* (V.). — *Verb. mit 28,5% N* von der Bruttoformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5 = 300$ . Wahrscheinlich stellt das Mol.-Gew. ein Multiplum dieser Zahl dar. Die vermutliche Reaktionsgleichung ist:



Beim Kochen mit W. spaltet sich langsam  $\text{CH}_2\text{O}$  ab. Verb. gegen verd. Säuren Alkalien und Sn und HCl wie die vorstehende Verb. Das Chlorhydrat spaltet ständig HCl ab. Mit NaOBr erfolgt keine N-Entw. Ist wahrscheinlich ein *Polymeres* eines *Pentamethylendicarbonyltricarbamids* (VI.). — *Verb. mit 21,2% N* von der Bruttoformel  $\text{C}_{14}\text{N}_8\text{H}_{20}\text{O}_7$ , entstanden nach der Gleichung:



In den Eigenschaften der vorstehenden Verb. gleichend. Als Formel kommt die eines *Heptamethyltetracarboxyltricarbamids* (VII.) oder eines *Polymeren* in Frage. (Bull. Soc. Chim. Belgique 28. 381—92. Dez. [16/6.] 1919.) SIELISCH.

A. W. Browne und A. B. Hoel, *Reaktion zwischen Kaliumazid und Jod bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.* Kaliumazid reagiert mit J in Ggw. von  $\text{CS}_2$  unter B. von KJ und Freiwerden von  $\text{N}_2$ . Es bildet sich zuerst nach der Gleichung:  $\text{KN}_3 + \text{CS}_2 = \text{KSCSN}_3$ , *Kaliumazidodithiocarbonat*, das dann mit J eine Fällung von *Azidocarbondisulfid* gibt:  $\text{KSCSN}_3 + 2\text{J} = (\text{SCSN}_3)_2 + 2\text{KJ}$ . Das *Azidocarbondisulfid*, das aus  $\text{KN}_3$  Stickstoff frei macht:

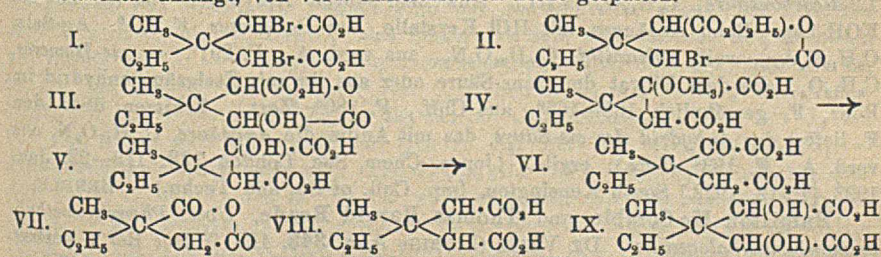


wirkt ebenso wie Kaliumazidodithiocarbonat als Katalysator, so daß die Zers. nach

der Gleichung  $2\text{KN}_3 + 2\text{J} = 2\text{KJ} + 3\text{N}_2$  verläuft. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2106—16. Okt. [4/5] 1922. Ithaca [New York], CORNELL Univ.) SONN.

A. W. Browne und A. B. Hoel, *Kaliumazidodithiocarbonat*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2106; vorst. Ref.) *Kaliumazidodithiocarbonat*,  $\text{K}-\text{S}-\text{C}(\text{S})-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ , kann dargestellt werden durch Einw. von  $\text{CS}_2$  auf  $\text{KN}_3$  in wss. Lsg. Die farblosen, unbeständigen, zerfließlichen Krystalle zers. sich bei vorsichtigem Erwärmen in  $\text{KSCN}$ ,  $\text{S}$  und  $\text{N}_2$ , bei raschem Erhitzen explodieren sie unter B. von  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  neben den eben erwähnten Zersetzungsprodd. — Bei der Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln, sowie durch Elektrolyse erhält man *Azidocarbondisulfid*,  $(\text{SCSN}_2)_2$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2315—20. Okt. [1/7] 1922. Ithaca [New York], Univ.) SONN.

Balbir Singh und Jocelyn Field Thorpe, *Ringkettentautomerie*. Teil IV. Die Wirkung der Methyläthylgruppierung auf den Kohlenstofftetraederwinkel. (III. vgl. INGOLD, PERREN und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1765; C. 1923. I. 155.) Die Verss. mit der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylgruppierung in der Glutarsäure bestätigen die Schlußfolgerungen über die Wrkg. von  $\beta$ -Substituenten auf den Kohlenstofftetraederwinkel, die in Teil II (DESHAPANDE und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1430; C. 1923. I. 154) gezogen waren. — Die cis- u. trans-Form der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha, \alpha'$ -dibromglutarsäure (I), deren Diäthylester bei der Dest. der Bromlactonester (II) liefert, geben mit sd. 2-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 Stdn.) dieselbe Oxy-lactonsäure (III), die der trans-Form der zugrundeliegenden Dioxylglutarsäure (IX.) entsprechen muß, da deren cis-Form stabil ist. Mit alkoh.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ergibt (I) wie die analoge Säure der Dimethylreihe die Äthoxyringsäure. Die entsprechend hergestellte Methoxyringsäure (IV.) geht sowohl in der cis- wie in der trans-Form mit HJ in die Ketosäure (VI.) über, die aus der unstabilen Oxyringsäure (V.) durch Umlagerung entstanden sein muß. Da die Konst. von (VI.) durch die B. eines Chinoxalinderiv. mit o-Phenylendiamin und die Überführung in das Anhydrid der Methyläthylbernpsteinsäure (VII.) bei der Dest. fest liegt, ist hiermit die völlige Klarheit gegeben, daß die Änderung des Tetraederwinkels in der gem. Diäthylreihe die Tautomerie der Ketosäure und Oxyringsäure verursacht, während in der Cyclohexanreihe die Oxyringsäure und in der gem. Dimethylreihe die Ketosäure allein stabil sind. — Die Ringsäure (VIII) kommt in der cis- und trans-Form vor u. wird, was Stabilität anlangt, von verd. Mineralsäuren nicht gespalten.



Versuche.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure, aus Methyläthylketon mit Cyanester in Ggw. von alkoh.  $\text{NH}_3$  nach KON (Journ. Chem. Soc. London 119. 818; C. 1921. III. 1080). Das Anhydrid, F. über  $25^\circ$ , gibt mit Anilin in k. Bzl. die Anilsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ , aus Chlf. und Petroleum, F.  $105^\circ$ . — 87 g obiger Glutarsäure wurden bis zu klarer Lsg. mit  $\text{PCl}_5$  erwärmt (Wasserbad), 67 ccm trockenes Br in Portionen zugegeben, und weiter bis zur Entfernung des Halogens erhitzt. Dann wurde ein Teil des abgekühlten Prod. in  $\text{HCOOH}$  und ein Teil in A. gegossen. Die  $\text{HCOOH}$ -Lsg. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, lieferte als erste Krystallabscheidung, fast ausschließlich *trans- $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$  (I)

die mit Bzl. gewaschen und aus Chlf. + PAe. umkrystallisiert wurde, F. 173° (Zers.). Aus dem in Bzl. l. Teil kam das *cis*-Isomere,  $C_8H_{13}O_4Br_2$ , F. 146°. — Das in A. gegossene Rohprod. enthält den *Diäthylester*,  $C_{12}H_{20}O_4Br_2$ , unter vermindertem Druck nicht unzers. destillierbar, da dabei der *Bromlactonester der  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure*,  $C_{10}H_{15}O_4Br$  (II.), Kp.<sub>11</sub> 194—196°, entsteht. Wird zur Chlorierung  $SOCl_2$  anstatt  $PCl_5$  genommen, so entsteht ziemlich viel an *saurem Äthylester* (von I), der auch nicht unzers. dest. — *trans-Lactonsäure der  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure*,  $C_8H_{12}O_5$  (III.), aus Bzl., F. 116°, unl. in PAe., sonst l. in den gewöhnlichen Lösungsm. Bemerkenswert stabil gegen sd. 64%ig. KOH-Lsg., höhere Alkalikonz. zersetzt unter B. von Oxalsäure. Ag-Salz, sll. in W. *Acetylderiv.*,  $C_{10}H_{14}O_6$  (Acetyl in der OH-Gruppe), Nadeln aus Bzl., F. 121°, ll. in Ä., Chlf., Aceton, l. in Bzl.

*1-Äthoxy-3-methyl-3-äthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*,  $C_8H_{11}O_4(OC_2H_5)$ . Aus 60 g (I.) mit 60 g KOH, 30 ccm W. und 240 ccm A. (Kochen unter Rückfluß 3 Stdn.) Reinigung über das  $NH_4$ -Salz. Aus Bzl., F. 150°. Wird von sd. HCl und starkem Alkali nicht angegriffen. Erwärmen mit 80%ig.  $H_2SO_4$  bildet CO und  *$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthylbernsteinsäure*, F. 103°; sd. HJ führt über in eine gummöse M., aus der wenig der *trans*-Form von (VIII.) isoliert wurde. — Zur sd. Lsg. von 202 g KOH in 600 ccm  $CH_3OH$  werden so schnell als möglich 129 g des *Diäthylesters* von (I.) gegeben und 20 Min. weiter erhitzt. Nach Verjagen des A. wurde in W. gel., angesäuert, und der Ä.-Extrakt davon mit  $CaCl_2$  getrocknet, wobei das  $CaCl_2$  teilweise übergang in das Ca-Salz der *cis- $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure*,  $C_8H_{14}O_6$  (IX.), Nadeln aus Chlf., F. 80°. Ag-Salz,  $C_8H_{12}O_6Ag_2$ , weißes, kristallin. Pulver. — Nach Abtrennung obiger Ca-Salze wurden aus dem Ä.-Rückstand durch fraktionierte Krystallisation aus Chlf. die *trans-1-Methoxy-3-methyl-3-äthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*,  $C_8H_{14}O_6$  (IV.), wl. in Chlf., aus Aceton + PAe., F. 149°, und deren *cis*-Isomeres,  $C_8H_{14}O_6$ , F. 141°, l. in Chlf., Aceton und Essigester, erhalten. Beide Isomeren liefern das *Anhydrid der cis-Säure*,  $C_6H_{10}O_4$ , bewegliche Fl., Kp.<sub>7</sub> 144°, woraus mit sd. W. die *cis*-Säure zurückgebildet wird. —  *$\alpha$ -Keto- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure* (VI.). Aus IV. (32 g) mit 160 ccm wss. HJ (D. 1,7), erst 80° zur Vertreibung von  $CH_3J$  (Ölbäd) dann Kochen (Gesamtdauer 1½ Stdn.). Dann wurde mit  $SO_2$  das J genau reduziert und mit Ä. extrahiert. Der Ä.-Rückstand krystallisierte nicht, ergab aber ein *Chinoxalinderiv.*,  $C_{14}H_{16}O_2N_2$ , aus Aceton + W., F. 216° und bei der Dest. die Verb. (VII.). — *trans-3-Methyl-3-äthylcyclopropan-1,2-dicarbonensäure*,  $C_8H_{12}O_4$  (VIII.). Aus dem sauren Äthylester von (I.) mit sd. KOH-Lsg. Beim Ansäuern mit HCl Krystalle, aus Essigester, F. 221°. Ag-Salz,  $C_8H_{10}O_4Ag_2$ , weiß. *Dianilid*,  $C_{20}H_{22}O_2N_2$ , aus verd. A., F. 291°. — *cis*-Isomeres,  $C_8H_{12}O_4$ , aus dem Filtrat der *trans*-Säure oder aus ihr mit Essigsäureanhydrid im Rohr, F. gewöhnlich 163—165°, aus Chlf., F. 180° (Zers.). Erhitzen über den F. liefert das *Anhydrid der cis-Säure*, das mit Anilin die *Anilsäure*,  $C_{14}H_{17}O_2N$ , aus verd. A. F. 193° (Zers.), ergibt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 113—22. Jan. 1923. [16/12. 1922.] South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) BEHRLE.

**Hamilton Mc Combie und Thomas Harold Reade, Über Phenyltrimethylammoniumperhalogenide.** DE VRIES (LIEBIGS Ann. 343. 128 [? Der Ref.]) vertrat die Ansicht, daß bei den Perhalogeniden quaternärer Ammoniumsalze die Affinität, welche das addierte Halogen an das Molekül bindet, nicht vom N, sondern von dem mit dem N verbundenen Halogen (kurz N-Halogen genannt) ausgeht, da zur B. von Perhalogeniden auch N-freie Verbb., z. B. Oxoniumbasen, befähigt sind. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten Vff. dadurch bestätigen, daß es ihnen nicht gelang, von Phenyltrimethylammoniumnitrat oder -sulfat ein Perhalogenid darzustellen, sondern lediglich von Halogensalzen. Vff. haben die *Phenyltrimethylammoniumperhalogenide* nach allen Richtungen untersucht, um Auskunft zu erhalten über ihre Stabilität, den Ersatz der verschiedenen Halogene untereinander, die B.



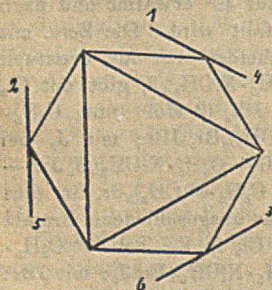
von Isomeren, die Bevorzugung einer bestimmten Anordnung. Zur Best. der verschiedenen Formen des Halogens erwies sich Aceton als besonders geeignet, denn es spaltet sämtliche Perhalogenide, ausgenommen Perjodide der Formeln  $N(R_4)J, J_2, N(R_4)J, J_4$  und  $N(R_4)Br, J_2$ , in das addierte Halogen und das quaternäre Salz, was daraus hervorgeht, daß ein auf Grund der Acetonspaltung synthetisiertes Perhalogenid mit dem ursprünglichen stets ident. ist. Da Aceton keine OH-Gruppe enthält, sind Nebenrkk. ausgeschlossen. In einigen Fällen ist auch Malonester ein geeignetes Spaltungsmittel. — Es ist höchst bemerkenswert, daß von den drei  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3$ -Halogeniden das Bromid die größte Fähigkeit zur B. von Perhalogeniden besitzt, von ihm aus konnten die verschiedensten Kombinationen erhalten werden, während das Chlorid nur Perjodchloride und das Jodid nur Perjodide ergibt. Die Verb. mit je einem der drei Halogene existiert nur in der Form  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, JCl$ , ein Isomeres ließ sich nicht gewinnen. — Für den Ersatz der Halogene untereinander gelten folgende Regeln: 1. Cl ersetzt immer das N-J in den Jodiden oder Perjodiden, das N-Br dagegen nur in Ggw. von J. Das Cl des JCl ersetzt N-Br nur, wenn wenigstens 2 Atome Cl als JCl zur Einw. gelangen. In Abwesenheit von J ersetzt Cl nur das addierte Br. 2. Br ersetzt N-J in Jodiden und Perjodiden, N-Cl dagegen nur in sehr geringem Grade in den Chloriden, gar nicht in den Perhalogeniden der Chloride. 3. J ersetzt anderes N-Halogen im allgemeinen nicht, dagegen reagiert es öfters mit dem addierten Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> unter B. von JCl oder JBr. — Vff. haben festgestellt, daß die B. eines bestimmten Komplexes nicht mit der Schwerlöslichkeit desselben gegenüber dem quaternären Salz, aus dem er sich bildet, zusammenhängt. Da isomere Formen nicht erhalten werden können, ist anzunehmen, daß der Verlauf der Rk. von der besonderen Stabilität bestimmter Gruppierungen der Halogenatome bestimmt wird. In den Perhalogeniden lediglich Molekülverb. zu sehen (DE VRIES), geht nicht an, denn die meisten besitzen nicht nur bestimmte Kristallform u. F., sondern lassen sich sogar aus Eg. umkristallisieren, u. ihre hohe Stabilität geht besonders daraus hervor, daß ihre Dampfdrucke bis zu ca. 95° geringer sind als die der entsprechenden quaternären Salze. Es sind daher durchaus chem. Verb. mit mehrwertigem Halogen.

Verss. Die Zers. mit Malonester wird so vorgenommen, daß eine Lsg. des Perhalogenids in der ca. 10-fachen Menge Ester schnell auf 40° erwärmt und nach Evakuieren das niedrigere Perhalogenid mit Ä. ausgefällt wird. Die Zers. mit Aceton wird k. oder w. bewirkt, das quaternäre Salz scheidet sich aus, eventuell auf Zusatz von Ä. — *Phenyltrimethylammoniumjodid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 J$ , gibt mit Cl<sub>2</sub> in Eg. bei 20—80° ein Gemisch von  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, JCl_3$  (2 Mol) und  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, JCl$  (1 Mol.); mit Br<sub>2</sub> in Eg. bei 80°  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, JBr$ ; mit J<sub>2</sub> bei 80° *Di-, Tetra- und Hexajodid*; mit JCl in Eg. bei 100°  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 J, J_4$ . — *Phenyltrimethylammoniumbromid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br$ . 50 g  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, Br_2$  (aus dem Sulfat u. Br<sub>2</sub>) werden in 150 ccm w. Aceton gel., das ausgeschiedene Bromid aus A. + Ä. umkristallisiert. Ausbeute 32 g. Gibt mit Cl<sub>2</sub> in Eg. bei 60°  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, Cl_2$ ; mit Br<sub>2</sub>:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, Br_2$ ; mit J<sub>2</sub>:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, J_2$ ; mit JBr:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, JBr$ ; mit 1 Mol. JCl:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, JCl$ ; mit 2 Mol. JCl oder mit JCl<sub>3</sub>:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, JCl$ . — *Phenyltrimethylammoniumchlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl$ . Wird als Öl erhalten, wenn das Hydroxyd mit HCl zu einem Sirup eingedampft und aus A. + Ä. umgefällt wird.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, HgCl_2$ , F. 184°. Cl<sub>2</sub> wirkt in HCl, A. oder Eg. nicht ein; Br<sub>2</sub> liefert  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, Br_2$ , aber nur mit 10% Ausbeute; J<sub>2</sub> in Eg. gibt  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 J, J_4$ , F. 84°, mit 10% Ausbeute; JCl gibt quantitativ  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, JCl$ . — *Phenyltrimethylammoniumjodidjodid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 J, J_2$  gibt mit Cl<sub>2</sub> in Eg. bei 45°  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Cl, JCl_3$ , F. 144°; mit Br<sub>2</sub> bei 80°  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 Br, JBr$ , F. 120°; mit J<sub>2</sub>:  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 J, J_4$ . — *Phenyltrimethyl-*

ammoniumjodidtetraiodid,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3J, J_4$ , gibt mit  $Cl_2$  bei  $100^\circ$  ein Gemisch von  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl$  und  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$ . — *Phenyltrimethylammoniumbromid-dichlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, Cl_2$ . Wird am besten durch Chlorieren von  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, Br$ , in Eg. bei  $80^\circ$  und Füllen mit Ä. erhalten. Hellgelbe Blättchen aus Eg., F.  $111^\circ$ .  $Cl_2$  u.  $Br_2$  sind ohne Wrkg.,  $J_2$  in sd. Eg. gibt  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl$ . — *Phenyltrimethylammoniumbromidjodchlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, JCl$ . Aus  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br$  und  $JCl$  in sd. Eg. Rötlichgelbe Krystalle aus Eg., F.  $104^\circ$ . Gibt mit  $Cl_2$  bei  $90^\circ$   $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$ ;  $Br_2$  ist ohne Wrkg.;  $J_2$  liefert Spuren von  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, J_2$ . — *Phenyltrimethylammoniumbromidjodbromid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, JBr$ . Wird am besten aus  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3J$  u.  $Br_2$  in Eg. bei  $60^\circ$  erhalten. Orangefarbene Platten aus Eg., F.  $120^\circ$ . Gibt mit  $Cl_2$ :  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$ ;  $Br_2$  wirkt nicht ein;  $J_2$  gibt Spuren von  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, J_2$ . — *Phenyltrimethylammoniumbromidjodid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, J_2$ . Aus dem Bromid und  $J_2$  in Eg. bei  $100^\circ$ . Orangebraune Platten aus Eg., F.  $114^\circ$ . Gibt mit  $Cl_2$  in Eg.  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$ ; mit  $Br_2$ :  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, JBr$ ;  $J_2$  wirkt nicht ein. — *Phenyltrimethylammoniumchloridjodchlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl$ . Schon erhalten von SAMTLEBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1146; C. 98. II. 32). Kann auch aus  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$  u. Malonester oder durch Einw. von  $J_2$  auf  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, Cl_2$  dargestellt werden. Wird von  $Cl_2$  teilweise in  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_2$  umgewandelt, von  $Br_2$  und  $J_2$  nicht angegriffen. — *Phenyltrimethylammoniumchloridjodtrichlorid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_3$ . Wird am besten aus  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, JBr$  und  $Cl_2$  in Eg. bei  $60-70^\circ$  dargestellt. Gelbe Nadeln, F.  $144^\circ$ . Entsteht zugleich mit dem Monochlorid beim Chlorieren von  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3J$  (vgl. oben) als  $[C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl_3]$ ,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Cl, JCl$ , F.  $141^\circ$ .  $Cl_2$  und  $Br_2$  wirken nicht ein. Gibt mit W. oder verd. KOH teilweise  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3J, J_4$ . — Vf. haben die Löslichkeit der Perhalogenide in Eg. bei  $38^\circ$  bestimmt. — Ferner haben Vf. die Dissoziationsdrucke der quaternären Salze und ihrer Perhalogenide in einem geeigneten App. bestimmt und z. B. bei  $60^\circ$  für  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br$  21 mm Hg, für  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)_3Br, Br_2$  nur 5,5 mm Hg, bei  $89^\circ$  54 bzw. 6 mm usw. gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 123. 141—53. Jan. 1923. [20/9. 1922.] Cambridge, Univ.)

LINDENBAUM.

C. W. A. Lely, Ist die Benzoltheorie von Kekulé haltbar? Die KEKULÉsche Benzolformel steht mit den experimentellen Tatsachen in Widerspruch, da sie 1. einen stark ungesätt. Charakter der Benzolderivv. bedingen würde und da 2. vier isomere Dissubstitutionsprodd. möglich sein müßten. Vf. schlägt daher eine neue Benzolformel (Dreiecksformel) vor, in welcher die sechs C-Atome in einer Ebene liegen, nicht aber die sechs H-Atome. Diese rotieren paarweise und drei der C-Atome. (Primäres Dreieck, vgl. nebenstehende Figur.) Mit dieser „Theorie der synchronen Rotation“ glaubt Vf. allen theoret. Anforderungen Genüge zu leisten, welche von den experimentellen Tatsachen gestellt werden. (Geringes Additionsvermögen, dabei aber die Möglichkeit der Halogenanlagerung, Gleichwertigkeit der



H-Atome, drei isomere di-, tri-, tetra- und ein penta-Substitutionsprodd. Unmöglichkeit der opt. Isomerie nicht hydrierter Benzolderivv.) Aus der Formel geht hervor, daß Bzl. weder als  $(CH)_6$  noch als  $C_6(CH_2)_6$  aufzufassen ist. Dieses Schema kann auch auf höhere Homologe mit 2 oder 3 Ringen übertragen werden. (Chem. Weekblad 19. 593—99. 30/12. [Okt.] 1922. Worth-Rheden.)

BECKER.

Annie Louise Macleod, Marion C. Pfund und Mary L. Kilpatrick, Die Dinitroderivate des *p*-Dichlorbenzols. Das Nitrierungsprod. von *p*-Dichlorbenzol vom F.  $81^\circ$  (Kp.  $302,5-303^\circ$ ) erwies sich als eine Molekülverb. von ungefähr 2 Molekülen

2,5- und 3 Molekülen 2,6-Dinitro-1,4-dichlorbenzol. Das m-Dinitroderiv. gibt mit alkoh.  $\text{NH}_3$  als einziges Prod. *Dinitrochloranilin*, wobei das Cl, das zu den beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen in o-Stellung steht, ersetzt ist. Beim o- und p-Dinitroderiv. wird eine Nitrogruppe durch die Aminogruppe ersetzt; daneben bilden sich *Dinitro-p-phenylen-diamine* (27% des 2,5-Dinitro- und 8,5% des 2,3-Dinitro-1,4-dichlorbenzols.)

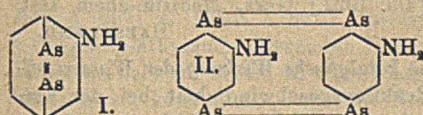
Experimentelles. *2,3-Dinitro-1,4-diamidobenzol*. Mkr. gelbe Nadeln, F. 241 bis 250° (Zers.) wl. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — *2,5-Dinitro-p-phenylen-diamin*. F. 295 bis 300°. L. in Aceton und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wl. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$  und Ä. — *1,4-Dichlor-2,3-diamidobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Aus 50%ig. A. Nadeln, F. 98°. Sll. in A. und Ä. — *1,4-Dichlordiphenylchinoxalin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Aus Bzl. + A. Nadeln, F. 214°. Sll. in Bzl., wl. in A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2260—71. Okt. [18/4.] 1922. Poughkeepsie [New York], VASSAR College.)

SONN.

A. Korczyński, W. Mroziński und W. Vielau, *Neue bei der Zersetzung der Diazverbindungen katalytisch wirkende Elemente*. (Roczniki Chemji I. 140—46. 1921. — C. 1920. III. 505.)

LORIA.

H. Lieb und O. Wintersteiner, *Aromatische Diarsinsäuren und deren Reduktionsprodukte*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. 54. 1511; C. 1921. III. 468.) Die Red. der p- und m-Phenyldiarsinsäuren mit phosphoriger Säure im Rohr bei 210—220° läßt sich sowohl bei diesen, als auch bei den o-Verbb. durch kurzes Kochen im offenen Gefäß ersetzen. Vf. stellten Verss. an, um die unl. Verbb. in l. überzuführen. Es gelang die Darst. der 2(3)-Aminophenyl-1,4-diarsinsäure, woraus eine Aminoarsenverb. erhalten wurde, die aber ebenfalls so wl. war, daß eine Best. des Mol.-Gew. nicht erfolgen konnte. Eine Entscheidung über die



Konst. der Substanz, ob I. oder II., steht daher noch aus. Die pharmakologische Prüfung der o-Aminophenyldiarsinsäure bei Nagana und Recurrens ergab, ebenso wie die *Arsenverb.* (I. oder II.) selbst bei höchsten Dosen keine Einw.

Die *Diarsinsäure* ist wenig toxisch (Dosis tolerata 0,7 ccm einer 2%ig. Lsg.), die *Arsenverb.* ist hoch toxisch (Dosis tolerata 0,1 ccm einer 0,25%ig. Lsg.); auch das Chlorhydrat der Verb. II. (bezw. I.) war bei Recurrens- und Trypanosomenmäusen völlig unwirksam. Es wurden auch methylierte Phenyldiarsinsäuren sowie deren Reduktionsprodd. hergestellt, die aber ihrer Unlöslichkeit wegen gleichfalls keine Mol.-Gew.-Best. erlaubten.

Experimentelles. *o-Arsenophenyl*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{As}_2$ , bezw. *o-Diarsenobenzol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}_4$ , durch Kochen von o-Phenyldiarsinsäure mit überschüssiger  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , gelber, amorpher Nd., in üblichen Lösungsmitteln unl. — *3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure* durch Verschmelzen von o-Nitroanilin mit Arsensäure, wobei auch *Bis-3-nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4\text{As}$ , entsteht. Trennung beider Säuren durch Lösen in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ausfällen mit HCl und Extrahieren mit h. W., worin die primäre Säure l. ist. Sekundäre Säure aus h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , rhombische Tafelchen, fast unl. in W. und A., swl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in h. Eg. mit dunkelroter Farbe. — *2(3)-Nitrophenyl-1,4-diarsinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{NAs}_2$ , aus 3-Nitro-4-aminophenyl-1-arsinsäure durch Diazotieren und Umsetzen mit alkal. Natriumarsenitlg. unter Zusatz einer geringen Menge ammoniakal.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Aus h. W. farblose, doppelbrechende Prismen, F. 239—243° (Zers.), wl. in k. W., h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A., unl. in Aceton, Ä., Bzl., Eg. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Zinkacetat und Zers. des ausfallenden Zn-Salzes der Diarsinsäure kann die Ausbeute verbessert werden. Na-Salz aus der wss. alkal. Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A. versetzt, Nadeln, an Luft zerfließend. — *2(3)-Aminophenyl-1,4-diarsinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NAs}_2$ , aus vorigem durch Red. mit Na-Amalgam in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , bleibt auch beim Kochen mit Tierkohle stets

schwach rötlichgelb gefärbt; aus W. abgeschrägte Prismen, wl. in k. W., ll. in h. W. und h. A., unl. in Aceton, Ä., Bzl. und Essigester, wl. in k., l., in h. Eg. — *Amino-p-arsenophenylen*,  $C_6H_5NAs_2$  (I) bzw. *Diamino-p-diarsenobenzol*,  $C_{12}H_{10}N_2As_4$  (II), aus der Nitroverb. der Diarsinsäure mit  $H_2PO_3$  (Wasserbad), Ausfällen der Arsenobase mit NaOH, ockergelbes bis braunrotes, amorphes Pulver, bei  $205^\circ$  Dunkelfärbung, F.  $217-220^\circ$  unter allmählichem Erweichen; unl. in A., Ä., Aceton, Chlf. und Toluol, swl. in Pyridin, l. unter Entfärbung (Oxydation?) in sd. Amylalkohol, unl. in verd.  $H_2SO_4$ , in konz.  $H_2SO_4$  l. mit dunkelroter Farbe, l. in sehr verd. HCl, woraus mit konz. HCl das Chlorhydrat,  $C_6H_5NAs_2Cl$ , bzw.  $C_{12}H_{12}N_2As_4Cl_2$ , als amorpher ziegelroter Nd. ausfällt, Zers. über  $220^\circ$  unter Dunkelfärbung, ist nach Trocknen in W. nur bei Ggw. von wenig HCl l. — *2(3-Methylphenyl)-1,4-diarsinsäure*,  $C_7H_{10}O_6As_2$ , aus 3-Methyl-4-aminophenyl-1-arsinsäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Arsenitlsg. bei Ggw. von ammoniakal.  $CuSO_4$ -Lsg., aus W. farblose schuppenförmige Blättchen, bei  $280^\circ$  dunkel werdend, über  $330^\circ$  Zers. unter Verpuffen, wl. in h. und k. W., unl. in organ. Lösungsmm. Geringe beigemengte Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit sehr. Mg-Salz durch Erhitzen der Rohsäure mit ammoniakal. Mg-Mixtur, weiß amorph; Na Salz aus alkal. Lsg. der Diarsinsäure mit A. ölig, aus W. krystallisiert Tetranatriumsalz  $+ 9H_2O$ ; saures Ba-Salz,  $C_7H_5O_6As_2Ba$ , amorpher Nd. — *Methyl-p-phenylendiarsinsulfid*,  $C_7H_5S_2As_2$ , aus der Diarsinsäure in h. W. mit  $H_2S$ , blaßgelb, l. in  $NH_4OH$ , unl. in organ. Lösungsmm. — *Methyl-p-arsenophenylen*,  $C_7H_8As_2$ , bzw. *Dimethyl-p-diarsenobenzol*,  $C_{14}H_{12}As_4$ , aus Methylphenylendiarsinsäure mit  $H_2PO_3$  (190°), eigel bis orange gefärbt, unl. in allen Lösungsmm. Durch  $HNO_3$  oder  $H_2O_2$  zur Diarsinsäure oxydierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 425—33. 7/2. 1923 [4/5. 1922.] Graz, Medizin.-chem. Inst. d. Univ.)

HABERLAND.

S. C. J. Olivier und G. Berger, *Über die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen bei der Verseifung der Ester*. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von *Benzylchlorid*, *n-Butylchlorid*, *Isobutylchlorid* in ca. 50%ig. A. und von *1-Monochlorhydrin* in W. wird durch  $H_2SO_4$  in der Konz. 0,25 oder HCl nicht merklich beeinflusst. Beim *Äthylnitrat* beobachtet man indessen bereits eine geringe Beschleunigung des Spaltung durch den Säurezusatz. In diesem Falle diene ein Gemisch gleicher Teile W. und Aceton als Lösungsm. Bei den Estern starker organ. Säuren wie *Trichloressigsäure* (als *Methylester* untersucht) macht sich der beschleunigende Einfluß der  $[H^+]$  ebenfalls deutlich geltend u. nimmt mit dem Sinken der Acidität der Säure erheblich zu. *Benzylacetat* war in neutraler Lsg. bei  $40^\circ$  nach 4 Tagen noch unverändert geblieben, während in Ggw. von  $H_2SO_4$  (Konz. 0,0244) unter sonst gleichen B-dingungen ca. 50% verseift wurden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von STIEGLITZ (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1774; C. 1914. I. 846), nach der sich zunächst die anorgan. Säure unter B. eines Oxoniumsalzes an die COO Gruppe anlagert und die Verseifung in dem Zerfall der so gebildeten Anionen  $\left[ \begin{array}{c} R' \cdot CO_2 R' \\ | \\ H \end{array} \right]$  bestehen soll. Der Eintritt negativer Substituenten in  $R'$  müßte dann eine Schwächung der Basizität des O bedingen und infolgedessen der Einfluß der anorgan. Säure zurückgedrängt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 637—45. 15/11. [3/9.] 1922. Wageningen, Landw. Hochschule.)

OHLE.

S. C. J. Olivier, *Der Einfluß einiger Substituenten im Benzolkern auf die Beweglichkeit des Chlors der Seitenkette mit Bezug auf das Problem der Substitution im Benzolkern*. II. (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 301; C. 1922. III 764.) Die früher aufgestellte Regel über den Einfluß der Substitution im Benzolkern des *Benzylchlorids* auf die Abspaltungsgeschwindigkeit des Chlors der Seitenkette ist

auch bei den Bromderiv. erfüllt. Als Geschwindigkeitskonstanten der Rk. wurden für die 3 isomeren Brombenzylchloride folgende Werte gefunden:

	$10^3 \cdot k_{30^\circ}$	$10^3 \cdot k_{30^\circ}$
p-Verb. . . . .	7,8	0,0457
o-Verb. . . . .	4,44	0,0236
m-Verb. . . . .	3,34	0,0147

Das Br erweist sich hierbei etwas stärker negativ als das Cl. Auch der Regel, daß der Bruch  $\frac{k(\text{p-Verb.})}{k(\text{m-Verb.})}$  in dem Maße kleiner wird, als der negative Charakter des Substituenten zunimmt, fügt sich das Br gut ein. Dieser Quotient hat bei 30° für Cl den Wert 3,43, für Br 3,11, bei 83° 2,61 bezw. 2,34. — Ferner werden neu bestimmt die Konstanten für die 3 Nitrobenzylchloride bei 30° und 40° und die des m-Chlorbenzylchlorids.

	$k_{20}$	$k_{40}$
m-Nitrobenzylchlorid . . .	0,0000063	0,0000212
o-Nitrobenzylchlorid . . .	0,0000052	0,0000184
p-Nitrobenzylchlorid . . .	0,00000491	0,0000168
m-Chlorbenzylchlorid . . .	0,0000152	

Das bereits von FRANZEN u. ROSENBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] 101. 333; C. 1921. III. 464) dargestellte m-Brombenzylchlorid hat Vf. in Kristallen erhalten. F. 22—23°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 646—51. 15/11. [24/6.] 1922. Wageningen, Landw. Hochschule.) OHLE.

E. Waser und H. Sommer, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. II. *Synthese des 3,4-Dioxyphenyläthylamins*. (I. vgl. WASER u. LEWANDOWSKI, Helv. chim. Acta 4 657; C. 1922. I. 857.) Die Synthese gelingt leicht durch Nitrieren von p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin, Red. des Nitrokörpers, diazotieren u. verkochen. Man diazotiert am besten in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  u. zersetzt durch Einfließenlassen in sd. konz.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Als Nebenprod. entsteht bei der Nitrierung 3,5-Dinitro-4-oxyphenyläthylamin.

Experimentelles. 3-Nitro-4-oxyphenyläthylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , durch Nitrieren von p-Oxyphenyläthylamin bei 0—5°, u. Mk. Prismen u. Blättchen von rhomb. Habitus, Farbe wechselt von gelb bis orange je nach dem Kristallisationsmittel, F. 217° (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen, l. in 200 Tln. k., in 120 Tln. h. W., wl. in A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , swl. in Ä. u. Bzl. Kann aus W., Nitrobenzol oder Amylalkohol umkristallisiert werden. Keine Färbung mit MILLON'schem Reagens u.  $\text{FeCl}_3$ . Nitrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , aus w. W. gelbe Nadeln, F. 208° (korr.) unter Aufschäumen, ll. in h. W., wl. in k. W., ebenso in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; in A. und Aceton wl. — Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ , gelblichbraune Blätter, ll. in W., F. 214,5° (korr.). Chloroplatinat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , aus W. goldgelbe Nadeln, Zers. bei 265°, l. in h. W., wl. in k. W., unl. in A. Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , aus h. W. gelbe Prismen, F. 204° unter Bräunung. — Nitrat des 3,5-Dinitro-4-oxyphenyläthylamins, aus den Mutterlaugen des vorigen bei längerem Stehen, aus h. W. hellgelbe Prismen, F. 163° (korr.) unter Schwärzung u. Aufschäumen. — 3,5-Dinitro-4-oxyphenyläthylamin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ , aus vorigem durch  $\text{NH}_4\text{OH}$ , feinkristallin. orangerotes Pulver ohne F., bei 290° Zers. Pikrat, gelb, aus W. F. 196°. — Dinitroverb. läßt sich durch  $\text{KMnO}_4$  oxydieren zu 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure, aus W. gelbliche Blättchen, F. 238°, l. in W. u. Ä. — 3-Amino-4-oxyphenyläthylamin,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2$ , aus der Nitroverb. durch Red. mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  oder katalyt., sowie in kleinen Mengen durch Erhitzen von Aminotyrosin im Vakuum auf 270—300°. Blättchen, aus W. mit 1 Mol. W. kristallisierend, ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton. Lsgg. sind empfindlich gegen Luftsauerstoff. Wasserhaltige Base F. 127°, wasserfreie Base F. 145—147° (korr.). Gibt mit MILLON'schem Reagens in der Kälte gelbe

Färbung, in der Hitze Trübung und Braunfärbung. Mit  $\text{FeCl}_3$  tief rotviolette Färbung, auf Zusatz von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  gelb, durch  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  braunrot werdend. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Hitze reduziert. Mit  $\text{HCl}$  schwach angesäuerte, mit  $\text{NaNO}_2$  versetzte Lsg. der Base gibt nach Zusatz von Alkali +  $\alpha$ -Naphthol dunkelbraunrote Färbung. Mit frischen Kartoffelscheiben Tyrosinasekr., über Gelb zu Braun führend. Dichlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_2$ ,  $2\text{HCl}$ , Nadeln, ll. in W. u. A. F.  $305^\circ$  (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen. Einspritzen einer mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierten Lsg. des Dichlorhydrats (0,180 g) in die Jugularvene eines Hundes zeigte sofortige starke Steigerung des arteriellen Blutdrucks, die rasch von bedrohlicher Senkung abgelöst wurde. Nach kurzer Zeit hatte sich der Druck wieder ausgeglichen, und eine nochmalige Dosis (0,018 g) zeigt jetzt eine qualitativ gleichartige, quantitativ aber bedeutend schwächere Einw. auf den Blutdruck. — Monopikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2$ , dunkelbraune Prismen, wl. in k. W., l. in h. W. u. A. F.  $204,5^\circ$  (korr.) unter Schwärzung u. Aufschäumen. Dipikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}_2$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2)_2$ , hellbraungelbe Blättchen, F.  $212^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen. Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. — 3,4-Di-*oxyphenyläthylamin*, aus Aminotyraminchlorhydrat, das mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  in die freie Base, diese in das Sulfat verwandelt wird, durch Diazotieren mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. und Einfließenlassen der Diazolsg. in stark sd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. (3–4 Mol.  $\text{CuSO}_4$  + gleiche Gewichtsmenge W.). Nach Entfernung des  $\text{Cu}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Aufarbeitung am besten unter Luftausschluß. Freie Base wurde wegen starker Empfindlichkeit gegen Sauerstoff der Luft nicht näher untersucht. Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{HCl}$ , aus W. Nadeln, F.  $237^\circ$  (korr.) (Zers.). Freie Base hieraus durch  $\text{NH}_4\text{OH}$  als weiße Prismen, rasch grau und schwarz werdend. Chlorhydrat gibt mit MILLON'schem Reagens schon in der Kälte, besser in der Hitze starke Rotfärbung. Mit  $\text{FeCl}_3$  Grünfärbung, beim Überschuß verschwindend, mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  in Rotviolett, mit  $\text{NaOH}$  in Rot, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Violett, mit  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in Violettblau umschlagend. Ammoniakal. Ag-Lsg. wird in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Hitze reduziert. Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_2$ , aus h. W. bräunlichgelbe Krystalle, F.  $189^\circ$  (korr.). Zers. (Helv. chim. Acta 6. 54–61. 1/2. 1923. [28/11. 1922.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

HABERLAND.

E. Waser und E. Brauchli, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. III. *Hydrierung des Tyrosins*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrierung des *Tyrosins* gelingt gut in salzsaurer Lsg. unter Verwendung von Pt-Schwarz als Katalysator. Beimischung von 5%  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2$  befördert die Rk. und vermeidet das häufige Aktivieren des Pt mit Luft oder  $\text{O}_2$ . Den Mißerfolg, den WEINHAGEN (Biochemical Journ. 11. 273; C. 1918. I. 917) mit der Hydrierung von Tyrosin etc. gehabt hat, führen Vff. auf hartnäckig anhaftende Begleitstoffe zurück, die die Hydrierung hinderten.

Experimentelles. Hydrierung von Tyrosin in alkal. Lsg. oder neutraler Suspension führte nur sehr langsam zum Ziele. In salzsaurer Lsg. gelang die Rk. leicht; es wurden 18,1 g Tyrosin bei Ggw. von 2,5 g Pt-Schwarz in 90 Stdn. bei 12-maligem Aktivieren des Pt glatt hydriert. Erwärmen auf  $80^\circ$  bringt keine Vorteile. Am besten gestaltet sich die Hydrierung, wenn auf 1 Mol. Tyrosin 2 Mol.  $\text{HCl}$  kommen.

Die Isolierung des freien *l-Hexahydrotyrosins*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , aus der Hydrierungslsg. erfolgt am besten durch Zers. des Chlorhydrats mit frisch gefälltem  $\text{PbO}$ . Es ist l. in weniger als 25 Tln. k. W., ll. in h. W., hieraus strahliger oder kugelig angeordnete Nadeln; es geht schwer in Lsg. und scheidet sich auch wieder schwer ab. Aus A. Aggregate von derben Nadelchen u. Mk. F.  $307^\circ$  (korr.) beim Eintauchen des zugeschmolzenen Röhrchens in auf  $260^\circ$  vorgewärmtes Bad u. schnellem Erhitzen unter Aufschäumen u. vorherigem Sintern. Sodaalkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wird

nicht entfärbt, Br in Chlf. erst nach längerer Zeit. MILLONsche Rk. u. Tyrosinaerkerk. auf frischen Kartoffelscheiben sind negativ. Das aus l-Tyrosin in salzsaurer Lsg. erhaltene Hexahydrotyrosin ist rechtsdrehend.  $D_{20}^{25}$  1,028;  $\alpha$  +0,529°,  $[\alpha]_{20}^{25}$  +13,18° (in 4%ig. HCl). Hexahydrotyrosinchlorhydrat,  $C_9H_{13}O_3NCl$ , aus W. silberglänzende Blättchen, aus A. Nadelchen, ll. in W. und A., wl. in Propylalkohol und Essigester, unl. in Chlf.; aus h. A. + Essigester F. 249° (korr.) unter Aufschäumen und vorherigem Sintern. Chloroplatinat,  $(C_9H_{17}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ , hellgelbe Nadeln, ll. in W. und A. F. 204° (korr.) unter Zers. 3 Mol. Krystallw. werden bei 110–115° abgegeben. Pikrat aus W. und h. A. gelbe Nadeln, ll. in h. W. wl. in k. W., swl. in Ä. u. Chlf. F. 196° (korr.) unter Schwärzung u. vorherigem Sintern. — *Monobenzoylverb.*,  $C_{10}H_{21}O_3N$ , aus A. + W. glänzende Blättchen, in W. swl. Wass. Lsg. reagiert schwach sauer, Benzoylgruppe haftet demnach wahrscheinlich am N. F. nicht ganz scharf 186° (korr.) unter vorherigem Sintern. *Phenylisocyanatverb.* ließ sich nicht kristallin. erhalten. *Phenylhydantoin des Hexahydrotyrosins*,  $C_{16}H_{20}O_3N_2$ , aus Ä. mit Tierkohle farblose Nadeln, F. 159 bis 161° (korr.). (Helv. chim. Acta 6. 199–205. 1/2. [4/1.] Zürich, Chem. Lab. der Univ.)

HABERLAND.

E. Waser, *Untersuchungen in der Phenylalaninreihe*. IV. Über die Rotationsdispersion des Tyrosins und einiger seiner Derivate. (III. vgl. vorst. Ref.) Die bisher bekannten Derivv. des natürlichen, l-Tyrosins zeigen die Eigentümlichkeit, fast alle rechtsdrehend zu sein. Auch *Mononitro-* und *Aminotyrosin*, die bisher als inaktiv angesehen wurden, sowie *3,5-Dinitro-* und *3,5-Diaminotyrosin* und *Hexahydrotyrosin* schließen sich nicht aus. *3,4-Dioxyphenylalanin* dagegen zeigt Linksdrehung. Eine Erklärung für diese Erscheinungen läßt sich bisher noch nicht geben. KARRER und KAASE haben gezeigt (Helv. chim. Acta 2. 436. 3. 24; C. 1920. I. 366. III. 334), daß beim Übergang von Glutaminsäure in Chlorglutarsäure, oxyglutarsaures Zn, Oxyglutarsäure und ihr Lacton die Kurven der Rotationsdispersion nur da gleich gerichtet bleiben, wo keine Konfigurationsänderungen des  $\alpha$ . C-Atoms anzunehmen sind, daß sie dagegen entgegengesetzt verlaufen, wo eine Änderung der Konfiguration anzunehmen ist. Da bei Substitutionen im Tyrosin die Konfiguration des  $\alpha$ . C-Atoms nicht geändert wird, müßten die Kurven der Rotationsdispersion des Tyrosins u. seiner Derivv. gleichsinnig verlaufen. Die Nachprüfung ergab jedoch deutlich, daß diese Annahme für Tyrosin u. seine Derivv. nicht zutrifft. Es wurden untersucht l-Tyrosin, l,3-Nitrotyrosin, l,3-Aminotyrosin, l-Tyrosin-3-diazoniumchlorid, l,3,4-Dioxyphenylalanin, l,3,5-Dinitrotyrosin, l,3,4-Diaminotyrosin und l-Hexahydrotyrosin. Die vom Vf. auf Grund der im Original wiedergegebenen Tabellen zusammengestellten Kurven zeigen, daß Tyrosin und das gleichfalls linksdrehende Dioxyphenylalanin einen stark ins Negative strebenden Verlauf der Rotationsdispersionskurven zeigen, während die rechtsdrehenden Derivv. eine starke positive Zunahme der Rotationsdispersionswerte aufweisen; eine Ausnahme davon machen Aminotyrosin und Diaminotyrosin, deren Kurven gleichsam unentschieden verlaufen. Die in einem Anhang mitgeteilte Racemisierung des natürlichen Tyrosins hat Vf. folgendermaßen durchgeführt: 50 g reines l-Tyrosin in 750 ccm W. + 250 g NaOH werden so lange gekocht, bis eine Probe auf das Doppelte verd. keine Drehung mehr zeigt (3 Tage). Anwendung kupferner oder silberner Kochgefäße, in denen sich keine Verunreinigungen anorgan. Art bilden können wie bei Glasgefäßen, dürften die Ausbeute steigern. Nach dem Filtrieren (es hatte sich ein voluminöser Nd. von Natriumsilicat gebildet) wird mit HCl genau neutralisiert u. ausfallendes Tyrosin durch Lösen und Wiederausfällen und schließliches Umkrystallisieren aus h. W. gereinigt. Es wurden 36 g d,l-Tyrosin als feine Nadeln erhalten. Chlorhydrat, aus W. feine Nadeln, ohne charakterist. F., ll. in A., sehr bald dissoziierend.

Verfütterung von d,l-Tyrosin an Hunde zeigte, daß dieses von ihnen vollständig abgebaut wird. Die dem äth. Urinextrakt eigentümlichen Rkk. waren auf Vorhandensein von *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure u. *p*-Oxyphenylmilchsäure als Abbau-prodd. des Tyrosins zurückzuführen. (Hely. chim. Acta 6. 206—14. 1/2. [14/1.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

HABERLAND.

Faillebin, *Über die Hydrierung der Aldehyde und Ketone in Gegenwart von reinem und unreinem Platinschwarz*. Es wird gezeigt, daß bei der Hydrierung der Aldehyde u. Ketone ein eisenhaltiges Platinschwarz den Vorzug verdient. — Der Katalysator wird durch Red. von  $H_2PtCl_6$  oder  $K_2PtCl_6$  in konz. alkal. Lsg. mit Formol erhalten. Ist er absol. rein, so geht bei Aldehyden und Ketonen die Red. bis zu den KW-stoffen, außerdem ermüdet er rasch. So wurde aus Benzaldehyd ( $\frac{1}{4}$  Mol) in absol. alkoh. Lsg. außer Benzylalkohol (nur die Hälfte der Theorie entsprechend der H-Aufnahme) Toluol mit einem Gehalt von 14% Methylcyclohexan gebildet. Hierbei konnten 2 g Pt nur 800 ccm H übertragen, so daß der Katalysator wiederholt erneuert werden mußte. Es konnte jedoch noch je g 100 ccm H an Bzl. übertragen. Die gleichen Ergebnisse wurden in 80%ig. alkoh. Lsg. erhalten. Ebenso konnte beim Isovaleraldehyd in äth. Lsg. nur das Pentan nachgewiesen werden; der Katalysator erlahmte nach Übertragung von 230 ccm H auf  $\frac{1}{20}$  Mol Aldehyd. Analoges gilt vom Aceton, Methyläthylketon u. dem Piperonyl-4-butanon-2. — Wird jedoch der  $H_2PtCl_6$  bei der Red. 5%  $FeCl_3$  zugefügt, so erhält man einen Katalysator, der Aldehyde u. Ketone mit ausgezeichneter Ausbeute an Alkoholen reduziert. Aus Piperonyl-4-butanon-2 konnte in Essigesterlsg. der bisher unbekannte sekundäre Alkohol erhalten werden, während reines Pt selbst bis zu 50% der Ketonmenge keinen Alkohol lieferte. Auch eine Beimengung von Iridiumchlorid begünstigt die B. der Alkohole, wenn auch nicht in dem Maße wie  $FeCl_3$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1077—79. 27/11.\* 1922.)

SIELICH.

Fritz Ephraim und Clara Aellig, *Über Komplexe mit Schwefeldioxyd*. (26. Mitteilung. *Über die Natur der Nebervalenzen*.) (25. vgl. EPHRAIM u. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 973; C. 1921. III. 210.) *Alkalisalze von Fettäuren* bilden — besonders mit fl.  $SO_2$  Additionsverb. Das geringste Additionsvermögen zeigt sich bei Formiaten; Acetate, Propionate, Butyrate und Valerianate zeigen keinen großen Unterschied. Von Salzen addieren Li-Salze nicht, Na-Salze besser, Salze der schweren Alkalien am besten, Erdalkalisalze nicht oder wenig. Anwendung von überschüssigem  $SO_2$  führt zu Prodd., die mehr als 1 Mol  $SO_2$  enthalten und den Überschuß erst nach längerem Stehen abgeben. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei Na-Salzen; diese geben den größten Teil des  $SO_2$  im Laufe von Monaten ab, und es kann nicht sicher behauptet werden, ob Verb. mit 1 Mol. Salz: 1 Mol  $SO_2$ , besonders ausgezeichnet sind. Die Additionsprodd. der K-, Rb- und Cs-Salze zeigen dieses Verhältnis 1:1 recht nahe; sie zeigen auch bei höheren Temp. größere Beständigkeit; erst bei etwa 80° tritt hier Gewichtsverlust ein, und die damit meistens verbundene Bräunung oder Schmelzung deutet auch auf anderweitige Rkk.; bei den Formiatverb. tritt bei höherer Temp. sogar Abscheidung von S auf. Die Farbe der Verb. ist bei gewöhnlicher Temp. weiß; nur die Formiate sind orange gefärbt und mit dieser Farbe l. in fl.  $SO_2$ . Cs-Verb. sind l. in fl.  $SO_2$ , aber ohne Farbe. Auch Benzoate zeigen das gleiche Additionsvermögen wie fettsaure Salze; vom K- und Rb-Salz konnte eine Verb. erhalten werden mit  $SO_2$  im Verhältnis 1:1, die bis gegen 60° beständig ist. — Im Anschlusse an diese Unterss. wurde versucht, Gewißheit zu erhalten über die gelbe Farbe, die käuflichen konz.  $NaHSO_3$ -Lsgg. eigen ist und meistens zu Unrecht auf eine Verunreinigung zurückgeführt wird. Wurden die erwähnten Verss. mit fettsauren Alkalisalzen +  $SO_2$  in wss. Lsg. durchgeführt, so trat keine Abscheidung eines Komplexsalzes ein, sondern die Lsg. wurde gelb gefärbt; das gleiche Verh.

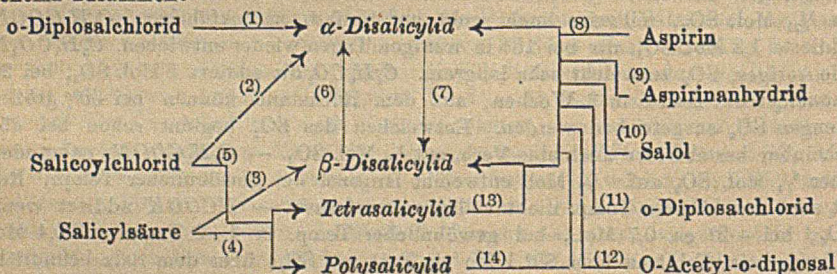


zeigten reinste Lsgg. von NaOH, KOH oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  sowie Alkalicarbonate, -sulfite, -bisulfite, -formiate und -acetate. Die Gelbfärbung blieb aus bei Alkalichloriden, -nitrat, -sulfaten, -bisulfaten, Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten (außer Ca), den Hydroxyden von Mg und Cd, sowie bei freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsgg., die schwächer waren als  $\frac{1}{2}$  n., zeigten keine Gelbfärbung. Maximum der Färbung tritt auf bei 5 n. Lsgg., darüber hinaus findet Abscheidung von Bisulfit statt unter Aufhellung des Farbtons. Daß die Färbung von einer Verb. herrührt, zeigt sich darin, daß Lsgg. beim Verdünnen nicht dem BEERSchen Gesetz folgen. Die Isolierung der gelben Verb. gelang nicht; es wurde festgestellt, daß in den am meisten gefärbten Lsgg. der  $\text{SO}_2$ -Gehalt die von der Bisulfitformel geforderte Menge ganz unwesentlich übersteigt. Man könnte annehmen, daß das Bisulfit in Lsg. zum Teil in Sulfit und freies  $\text{SO}_2$  gespalten ist und letzteres sich an noch vorhandenes Bisulfit anlagert; experimentelle Beweise lassen sich hierfür aber schwer beibringen; auch Verteilungsverss. nach der Methode von DAWSON und MC. CRAE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 26. 94; C. 1901. I. 354) zeigten, daß die Fähigkeit zur Komplexb. nicht groß sein kann. Da der Farbton der Lsgg. aber der gleiche ist wie in den sicher komplex konstituierten Additionsprodd. von  $\text{SO}_2$  mit Alkalijodiden bzw. -rhodaniden, so könnte man auch hier Komplexverb. annehmen. Ein Vergleich gleich konz. Lsgg. von Alkalisulfit und KJ,  $4\text{SO}_2$ , in Bezug auf den Farbton zeigte, daß in der Sulfitlg. nur jede dreihundertste Molekel komplex sein könnte. Ob die gelbe Farbe eventuell auch auf B. von Pseudosalz beruhen kann, müssen weitere Untersgg. zeigen.

Experimentelles: Addition von gasförmigem  $\text{SO}_2$  an fettsaure Salze verläuft langsam.  $\text{HCOOK}$  und  $\text{CH}_3\text{COOK}$  addierten in 24 Stdn. nur etwa  $\frac{3}{4}$  Mol.  $\text{SO}_2$ . Es wurden daher die Verss. so angestellt, daß fl.  $\text{SO}_2$  auf die entwässerten Salze einwirkte, durch Steigenlassen der Temp. auf  $0^\circ$  wurde überschüssiges  $\text{SO}_2$  verdunstet.  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  bleibt hierbei unverändert,  $\text{HCOONa}$  färbt sich bräunlich, die Farbe verschwindet aber nach Verdampfen des  $\text{SO}_2$ , keine Gewichtszunahme.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  nahm etwas mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_2$  auf, von dem die Hälfte nach 3–4 Tagen entwichen war; nach 3 Wochen war noch ein Mehrgewicht von ca.  $\frac{1}{10}$  Mol.  $\text{SO}_2$ , teilweise auch wohl auf Sulfatb. zurückführbar.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$  addierte 1,3 Mol.  $\text{SO}_2$ , die bei  $18^\circ$  in wenigen Tagen wieder entwichen.  $\text{C}_2\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}$  wie voriges,  $\text{SO}_2$  entweicht sehr langsam.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{Na}$  addiert 1 Mol.  $\text{SO}_2$ , bei  $20^\circ$  entweicht die Hälfte in 3 Wochen, aus dem Rückstand können bei  $60^\circ$  größere Mengen  $\text{SO}_2$  ausgetrieben werden. Entweichen des  $\text{SO}_2$  beginnt schon bei  $45^\circ$ ; scheinbar besteht hier auch eine Verb. mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{SO}_2$ . —  $\text{C}_8\text{H}_5\text{COONa}$  nahm nicht über  $\frac{3}{4}$  Mol.  $\text{SO}_2$  auf.  $\frac{1}{2}$  Mol. entweicht langsam bei gewöhnlicher Temp., Rest ist auch bei höherer Temp. nicht völlig zu entfernen. —  $\text{HCOOK}$  addiert wenig  $\text{SO}_2$ , bei  $-2^\circ$  ca. 0,7 Mol., bei gewöhnlicher Temp. in 1–2 Tagen auf 0,4 Mol. fallend, beim Erhitzen über  $80^\circ$  blieb ein Rest von  $\text{SO}_2$ ; über dem Salz befindliche fl.  $\text{SO}_2$  war orangerot gefärbt, ebenso der Rückstand bei  $-6^\circ$ , dieser wurde bei  $0^\circ$  bräunlich, bei Zimmertemp. wieder weiß. —  $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{SO}_2$ : citronengelbe Färbung, die bei  $0^\circ$  verschwindet, Rückstand enthält bei  $0^\circ$  1 Mol.  $\text{SO}_2$ , das selbst beim Erhitzen auf  $175^\circ$  noch nicht vollständig ausgetrieben ist. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOK}$  zeigt dieselben Erscheinungen wie voriges; beim Verdunsten des  $\text{SO}_2$  an den Wandungen teilweise farblose Nadelchen. Rückstand wird bei  $97^\circ$  bräunlich unter teilweiser Zers., gegen  $200^\circ$  feucht und grauschwarz. —  $\text{C}_2\text{H}_7\text{COOK} + \text{SO}_2$ : analog vorigem; Prod. mit 1 Mol.  $\text{SO}_2$  bis  $80^\circ$  beständig, danach Zers. —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOK}$  wie voriges, aber nicht so beständig; unter  $0^\circ$  besteht vielleicht noch eine Verb. mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_2$ . —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$  bei gewöhnlicher Temp. Verb. mit 1 Mol.  $\text{SO}_2$ , sehr langsam verdunstend, rascher bei  $60^\circ$ . —  $\text{HCOORb} + \text{SO}_2$ : orangerote Farbe, nach Verdunsten des  $\text{SO}_2$  Rückstand gelblich, mehr als 1 Mol.  $\text{SO}_2$  enthaltend, zurückgehend

auf 0,8 Mol., bei 100° noch SO<sub>2</sub> enthaltend, bei 120° Gelbfärbung, Entweichen von CO, Abscheidung von S; mit neutralem Sulfit erfolgt bei 150° keine Zers., ist jedoch Säure zugegen, so tritt sie auch hier ein. —  $CH_3CO_2Rb$  mit fl. SO<sub>2</sub> aufquellen und Gelbfärbung, beim Verdunsten des SO<sub>2</sub> geringe Menge farbloser Krystalle; über 100° zunächst Bräunung, dann Zers. Zus. bei 80° entspricht 1 Mol. SO<sub>2</sub>. —  $C_6H_5CO_2Rb$  analog vorigem, Zers. schon bei 80°, bis hierher mit 1 Mol. SO<sub>2</sub> sehr beständig; bei tieferer Temp. wird mehr als 1 Mol. addiert. —  $C_6H_7CO_2Rb$  und  $C_6H_9CO_2Rb$ : Verh. wie voriges. —  $C_6H_5CO_2Rb$  bei 0° nach 24 Stdn. 1,1 Mol. SO<sub>2</sub> addiert, bei gewöhnlicher Temp. auf 1 Mol. zurückgehend, nach 4 Wochen noch 0,1 Mol. enthaltend. Über 60° Entweichen von SO<sub>2</sub> ohne Verfärbung. —  $HCOOCs$  analog dem Rb-Salz. —  $CH_3COOCs$ : nach Verdunsten des SO<sub>2</sub> mehr als 1 Mol. SO<sub>2</sub> enthaltend, wohl infolge Erhöhung des Kp. des fl. SO<sub>2</sub> durch Cs-Salz; bei 12° 1 Mol. SO<sub>2</sub> enthaltend, danach bei gewöhnlicher Temp. nur sehr langsame Abgabe von SO<sub>2</sub>, bei 80° Zers. —  $C_6H_5COOCs$  wie bei vorigem; bei 9° war das Salz in farblosen Tafeln auskristallisiert mit mehr als 1½ Mol. SO<sub>2</sub>. —  $C_6H_7CO_2Cs$  ähnlich vorigem. Bei -18° Lsg. gelblich, Bodenkörper weiß, bei gewöhnlicher Temp. 1½ Mol. SO<sub>2</sub> enthaltend, Zers. bei 60–80° unter Verfärbung. —  $C_6H_5CO_2Cs$ : Lsg. in fl. SO<sub>2</sub> gelb, Bodenkörper gelblicher Brei; bei 17° kristallisierten glänzende, weiße Schüppchen aus, die sich bis 130° nicht veränderten. Rückstand enthielt bei 20° nach 6 Tagen noch 1 Mol. SO<sub>2</sub>, zwischen 75–78° erfolgt schnelle Abgabe. — *Ba-Salze* von  $HCOOH$  und  $CH_3COOH$  nahmen höchstens 0,05–0,1 Mol. SO<sub>2</sub> auf, ebenso  $C_6H_5COOAg$  und  $C_6H_5COOH$ : von *Eg.* wurden 0,21 Mol. SO<sub>2</sub> aufgenommen. — Über die mit mehreren Tabellen versehenen Verss. über Aufnahmefähigkeit wss. Alkalihydroxydsgg. für SO<sub>2</sub>-Gas, über Verteilung von SO<sub>2</sub> zwischen KOH und Bzl., sowie Prüfung des Zerfalls der gelben Sulfitkomplexe bei Verdünnung auf Grund des BEERSchen Gesetzes vgl. das Original. (Helv. chim. Acta 6. 37–53. 1/2. 1923. [28/11. 1922.] Bern, Anorg. Lab. d. Univ.) HABERLAND.

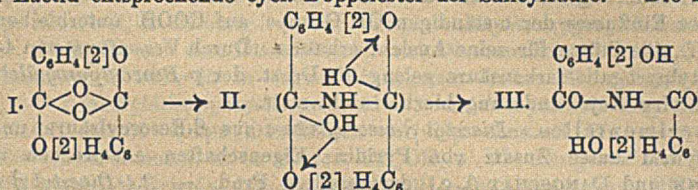
Richard Anschütz, *Über die Isomerie und Polymerie der Salicylide*. Vf. stellt die Bildungsweisen und genet. Beziehungen der vier Salicylide in nachstehendem Schema zusammen:



Zu den Rkk. 4, 3, 8, 11 und 1 vgl. ANSCHÜTZ (LIEBIGS Ann. 273. 73; C. 93. I. 153), EINHORN, PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2951; C. 1901. II. 1002), ANSCHÜTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1875; C. 1920. I. 159) u. SCHROETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2224; C. 1920. I. 161). — Vf. hat mit Heinrich Knuckerts aus Salicyloylchlorid beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Tetrasalicylid und wenig Polysalicylid erhalten (Rk. 5); beim Erhitzen von Salicyloylchlorid in Bzl. mit Diäthylanilin erhielten sie  $\alpha$ -Disalicylid (2). Wie aus Aspirin (8), wird auch aus dem im Schema angegebenen Körpern (9, 10, 11, 12, 13, 14, 6 und 7) bei der Dest. unter vermindertem Druck ein Gemenge von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Disalicylid erhalten, in dem das  $\alpha$ -Disalicylid überwiegt. — Die B. von  $\alpha$ -Disalicylid erfolgt am glattesten nach (1) mittels Diäthylanilin. Bei Rk. (2) tritt wahrscheinlich *o*-Diplosalchlorid als Zwischenprod. auf. Bei den Rkk. 8, 9, 10, 11 und 12 entsteht wahrscheinlich

das Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Disalicylid durch Zers. von zunächst auftretendem Tetra- und Polysalicylid.

Vf. stellt weiter die Umwandlungsrrk. und Tatsachen zusammen, über die man für die Ermittlung der Konst. der Salicylide verfügt. — Danach ist das  $\alpha$ -Disalicylid der dem Lactid entsprechende cycl. Doppelster der Salicylsäure. — Die Formel I.



käme für das  $\beta$ -Disalicylid in Frage, wenn man seine Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  im Sinne obigen Schemas unter B. eines unbeständigen Zwischenprod. II. u. des Disalicyloimids (III) auffaßt. — Mit Carl Riepenkröger hat Vf. festgestellt, daß beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die sd. Chlf.- oder Nitrobzl.-Lsg. des Tetrasalicylids kein Disalicyloimid auftritt; das Tetrasalicylid bleibt anscheinend unverändert. Vf. gibt die früher (vgl. ANSCHÜTZ u. SCHROETER, LIEBIGS Ann. 273. 100; C. 93. I. 154) aufgestellte Formel noch nicht völlig auf. — Die Entscheidung über die Strukturformel des Tetrasalicylids und des Polysalicylids wird vielleicht auf dem von SCHROETER (l. c.) für das  $\alpha$ -Disalicylid mit Erfolg eingeschlagenen Wege durch Synthese aus geeigneten höhermolekularen o-Depsidchloriden mit Diäthylanilin herbeigeführt werden können. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 158—64. Nov. [1/9.] 1922. Bonn.)

BUSCH.

P. H. Beijer, *Die Jodierung der m-Oxybenzoesäure*. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 40. II. 621; C. 1922. III. 1186.) Bei der Einw. von J und  $\text{HgO}$  auf eine alkoh. Lsg. von *m*-Oxybenzoesäure entsteht als Hauptprod. die 4-Jod-3-oxybenzoesäure, haarfeine Nadeln vom F. 226—228° (korr.) unter Zers., wl. in k. W. Als Nebenprod. tritt eine geringe Menge eines jodierten Phenols auf. Zum Beweis der Konst. jener Säure wurde sie auch auf folgendem Wege bereitet: 4-Nitro-3-oxybenzoesäure  $\longrightarrow$  4-Amino-3-oxybenzoesäure  $\longrightarrow$  4-Jod-3-oxybenzoesäure. Zum Vergleich mit dieser Säure wurde auf dem analogen Wege die 6-Jod-3-oxybenzoesäure dargestellt. F. 196—197°. (Vgl. LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 263. 234. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 701—2. 15/11. [20/7.] 1922. Amersfoort, Lab. der Rijks-Hoogereburgerschool.)

OHLE.

Eugen Pacsu, *Über die E. Fischersche Acylwanderung bei Phenolcarbonsäuren. Synthese der p-Di- $\beta$ -resorcylsäure und p-Benzoylpyrogallolcarbonsäure*. Durch die Synthese der *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure (aus 2 Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure und dem Chlorid der Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure) konnte Vf. die bereits von FISCHER, BERGMANN und LIPSCHITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 45; C. 1918. I. 522) geäußerte, von BERGMANN und DANGSCHAT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 371; C. 1919. I. 446) bestätigte Vermutung, daß in solchem Falle, wo bei Acylverb. der Polyphenolcarbonsäuren die Phenolgruppen zueinander benachbart stehen, bei der Hydrolyse Verschiebung des Acyls eintritt, in allen anderen Fällen hingegen ausbleibt, erneut bestätigen; eine Wanderung des aromat. Acyls bei den zu dem  $\beta$ -Resorcylsäuretypus gehörigen Phenolcarbonsäuren findet nicht statt. Allgemein läßt sich das Unterbleiben dieser Wanderung jedoch nicht auf o-ständige OH-Gruppen zurückführen. Da bei der teilweisen Verseifung der höchsten Acylderivv. von Polyphenolcarbonsäuren immer zuerst die *p*-ständige Acylgruppe abgespalten wird, nimmt Vf. an, daß diese Erscheinung auf einer auflockernden Wrkg. der COOH-Gruppe beruht, die sich in der Tendenz äußert, die ihr gegenüberstehende OH-Gruppe frei zu behalten, d. h. ihre Esterifizierung zu verhindern. Das Ausbleiben der Acylwanderung bei den

Derivv. der  $\beta$ -Resorcyll- und wahrscheinlich auch der *Gentisinsäure* erklärt Vf. dadurch, daß die stark negative OH-Gruppe in unmittelbarer Nähe zur COOH-Gruppe ihre auflockernde Wrkg. so schwächt, daß die p- bzw. m-Acylderivv. existenzfähig werden. An der *Pyrogallolcarbonsäure*, an der nach den bisherigen Erfahrungen eine Acylwanderung hätte stattfinden müssen, nach den Anschauungen des Vf. aber wegen des Einflusses der o-ständigen OH-Gruppe auf COOH unterbleiben müßte, konnte Vf. eine Stütze für seine Ansicht erhalten. Durch Verseifung von 4-Benzoyl-2,3-diacetylpyrogallolcarbonsäure gelang die Darst. der *p-Benzoylpyrogallolsäure*; es fand also eine Acylwanderung hierbei nicht statt.

Experimentelles. *Diacetyl- $\beta$ -resorcyllsäure* aus  $\beta$ -Resorcyllsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Pyridin; Eigenschaften entsprechen dem von BERGMANN und DANGSCHAT (l. c.) dargestellten Prod. — *2,4-Diacetyl- $\beta$ -resorcoylchlorid*,  $C_{11}H_9O_5Cl$ , aus vorigem mit  $PCl_5$  oder  $SOCl_2$ , schwach gelbes Öl, bei  $-20^\circ$  erstarrend, Kp.<sub>13</sub>  $170^\circ$  unter teilweiser Zers. — *2,4-Diacetyl- $\beta$ -resorcyllsäureanilid*,  $C_{17}H_{15}O_5N$ , aus h. W. seidglänzende Nadeln, F.  $126-127^\circ$ , ll. in k. A., Bzl., Aceton und Chlf.; wl. in h. W. und Lg.; swl. in Ä. und PAe. — *Triacetyl-p-di- $\beta$ -resorcyllsäure*,  $C_{20}H_{16}O_{10}$ , aus 2-Acetyl- $\beta$ -resorcyllsäure in Aceton mit 2 Mol. n-NaOH und Diacetyl- $\beta$ -resorcoylchlorid bei  $-15^\circ$ . Rohprod. in Eg. gel., mit k. W. bis zur Trübung, mit Aceton bis zum Wiederklarwerden versetzt, ausfallende Prismen aus wss. Aceton umkrystallisiert, F.  $151-153^\circ$ , Sintern bei  $146^\circ$ , ll. in A., Aceton, Essigester, Eg. und Chlf., l. in Ä. und Essigsäureanhydrid, ll. in w. Bzl., swl. in W. und PAe. — *p-Di- $\beta$ -resorcyllsäure*,  $C_{14}H_{10}O_7$ , aus vorigem durch Verseifen mit NaOH auf dem W-Bad oder mit  $NH_4OH$  bei gewöhnlicher Temp. Aus sd. W. mit Eg. versetzt prismat. Nadeln, F.  $206^\circ$  ( $211^\circ$  korr.) unter Aufschäumen, ll. in Aceton,  $CH_3OH$  und Eg., l. in Ä. und Essigester, unl. in Bzl., Chlf., PAe.; l. in verd.  $KHCO_3$ -Lsg., hieraus durch HCl gallertartig fällbar.  $CH_3OH$ -Lsg. wird durch  $FeCl_3$  rotviolett gefärbt. Unterscheidet sich von der isomeren o-Verb. durch Unlöslichkeit in k. und h. W.; wird durch Essigsäureanhydrid und Pyridin verwandelt in Triacetyl-p-di- $\beta$ -resorcyllsäure. — *4'-Methyläther-p-di- $\beta$ -resorcyllsäuremethylester*,  $C_{16}H_{14}O_7$ , aus dem Didepsid und Diazomethan; aus Aceton unter Zusatz von W. seidglänzende Nadeln, F.  $144-145^\circ$ , ll. in Aceton, Essigester, Bzl. und Chlf., l. in h.  $CH_3OH$  und Lg., unl. in W. und PAe., ll. in verd. Alkalien, unl. in Dicarbonatlg. starke Rotfärbung durch  $FeCl_3$ . — Bei längerem Stehen des Didepsids mit einem Überschuß von Diazomethan entsteht wahrscheinlich durch vollständige Methylierung der *Trimethyläther-p-di- $\beta$ -resorcyllsäuremethylester*, unl. in  $NaHCO_3$  und Alkalien, keine Färbung mit  $FeCl_3$ . — *2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcyllsäuremethylester*,  $C_{17}H_{14}O_8$ , aus 2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcyllsäure in Aceton und äth. Diazomethan; aus h.  $CH_3OH$  hexagonale Prismen, F.  $99-100^\circ$ , ll. in Essigester, Chlf. und Bzl., l. in  $CH_3OH$ , Lg. und Ä., swl. in PAe. —  *$\beta$ -Resorcyllsäuremethylester*,  $C_8H_6O_4$ , aus vorigem durch 5n- $NH_4OH$ , aus h.  $CH_3OH$  + W. weiße Nadeln, F.  $121-122^\circ$ , ll. in  $CH_3OH$ , Aceton und Essigester, l. in h. Bzl., wl. in Lg., swl. in PAe. — *Triacetylpyrogallolcarbonsäure*,  $C_{13}H_{12}O_8$ , aus sd.  $CH_3OH$ -Lsg. + wenig w. W. weiße Prismen, F.  $164^\circ$  (vorheriges Sintern), ll. in Aceton, l. in  $CH_3OH$ , Eg., Essigester und Ä., ll. in h. Chlf. unl. in Bzl. und Lg., ll. in h. W. unter teilweiser Verseifung;  $\frac{1}{2}$  std. Kochen mit  $CH_3OH$  gibt 15% *2,3-Diacetylpyrogallolcarbonsäure*. Reine Triacetylverb. gibt mit  $FeCl_3$  in alkoh. Lsg. keine Färbung. — *2,3-Diacetylpyrogallolcarbonsäure*,  $C_{11}H_{10}O_7$ , aus der Triacetylverb. in W. +  $KHCO_3$ -Lsg. und 2n-NaOH in der Kälte unter Einleiten von  $H_2$ , bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen, bis eine Probe mit Phenolphthalein nicht rot gefärbt wird. Nach Ansäuern und Stehen auf Eis erhaltenes Rohprod. mit Bzl. extrahieren, hieraus weiße Nadeln, die aus h.  $CH_3OH$  und w. W. nochmals umkrystallis. werden; Ausbeute 55%; lufttrockne Diacetylverb. enthält 1 Mol. Krystallw., das bei  $80^\circ$  und 1 mm Druck entweicht. W-freie Substanz

F. 157° (geringes Sintern vorher), ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton, Chlf., h. W. und Bzl., unl. in Lg., wss.-alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  dunkelrot; beim Umkrystallisieren aus sd. W. tritt teilweise Verseifung ein' unter B. von 2-Acetylpyrogallolcarbonsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8$ , aus Aceton + Chlf. schmale Säulen, F. 192° (Aufschäumen), ll. in Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und h. Essigester, unl. in Chlf. und Bzl., in h. W. leichter l. als die Diacetylverb., alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  Rotfärbung. — 2,3-Diacetyl-4-methylätherpyrogallolcarbonsäuremethyl ester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$ , aus dem Diacetylderiv. und Diazomethan, aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{W}$ . rhomb. Täfelchen, F. 108°, ll. in organ. Lösungsm. außer PAE.; keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — 4-Methylätherpyrogallolcarbonsäure, aus methylalkoh. Lsg. des Esters und 2n.-NaOH bei 50° unter Durchleiten von  $\text{H}_2$ . Aus sd. W. weiße Nadeln, F. 207—208° (Aufschäumen), ll. in Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , h. W., Essigester und Eg., unl. in Bzl., Chlf. und Lg. Beweis, daß die zum COOH o- und m-ständigen OH-Gruppen frei sind, ist die der Brenzcatechin-o-carbonsäure analoge Blaufärbung der alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$ . Identisch mit der von HERZIG und POLLAK (Monatshefte f. Chemie 25. 506; C. 1904. II. 1117) dargestellten Verb., da sie durch Abspalten von  $\text{CO}_2$  und Acetylieren übergang in 1-Methyläther-2,3-diacetylpyrogallol, F. 90—92°, ll. in Bzl., Aceton, Essigester und A. — 2,3-Diacetyl-4-benzoylpyrogallolcarbonsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_8$ , aus 2,3-Diacetylpyrogallolcarbonsäure und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre; aus Chlf. + Lg. weiße Nadelchen, F. 161—162°, ll. in Chlf.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton und Eg., l. in h. Bzl., unl. in Lg. Keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — 4-Benzoylpyrogallolcarbonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , aus vorigem in Eg. und HCl, aus h.  $\text{CH}_3\text{OH} +$  wenig W. glänzende Blätter, F. 210—211° (Aufschäumen), ll. in Aceton, w.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , h. Eg. und Essigester, unl. in Bzl. und Chlf.; alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  Rotfärbung; läßt sich reacetylieren zum 2,3-Diacetylderiv. — 2,3-Dimethyläther-4-benzoylpyrogallolcarbonsäuremethylester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , aus vorigem und Diazomethan, aus  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{W}$ . umkrystallisiert weiße Krystalle, F. 79—80°, ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , swl. in h. Lg. Keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — 2,3-Dimethylätherpyrogallolcarbonsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ , aus vorigem in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit 5n.-NaOH in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 45°; entstandene Benzoesäure wird mit Bzn. extrahiert, Rückstand aus h. W. weiße rhomb. Tafeln, F. 154—155° (geringes Sintern vorher, schwache Zers.), ll. in Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Essigester, Chlf., h. Bzl. und h. W., wl. in k. W., unl. in Lg. Mit  $\text{FeCl}_3$  braungelbe Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 407—24. 7/2. 1923. [4/12. 1922.] Buda-pest, II. Chem. Inst. der Univ.)

HABERLAND.

Grace Potter Rice, Über die isomeren Benzoylacrylsäureester. Vf. hat den bekannten stabilen gelben Benzoylacrylsäuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$  (vgl. KOZNIIEWSKI u. MARCHLEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 81; C. 1906. II. 1189), sowie den neu dargestellten Äthylester durch Belichtung in farblose labile Isomere umgewandelt und ihr verschiedenes Verb. gegen verseifende Agenzien sowie besonders gegen Semicarbazid studiert. Die bekannte Benzoylacrylsäure entspricht den stabilen gelben Estern u. läßt sich durch Belichten nicht isomerisieren, auch gelingt es auf keine Weise, eine isomere Säure darzustellen, welche den farblosen Estern entsprechen würde. Vf. hat auch das Verb. der Säure gegen Semicarbazid untersucht.

Experimentelles. Isomeres Benzoylacrylsäuremethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Der nach KOHLER und ENGELBRECHT (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 764; C. 1919. III. 600) dargestellte gelbe Ester, F. 34° aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wird in Reagenzröhren mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei er vorübergehend fl. wird, dann aber wieder fast ganz krystallisiert. Die abgepreßte M. wird mit eiskaltem  $\text{CH}_3\text{OH}$  gewaschen und daraus umkrystallisiert. Nadeln, F. 67°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , zl. in sd. W. Wird in Aceton mit  $\text{KMnO}_4$  zu Benzoe- und Oxalsäure oxydiert. Gibt mit  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  denselben  $\alpha$ -Phenacyl- $\beta$ -nitropropion-säuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , F. 57°, wie der gelbe Ester

KOHLER und ENGELBRECHT, l. c.). Wird am Sonnenlicht, auch in Chlf.-Lsg., nicht verändert; wird aber die Lsg. in Ä. oder Bzl. mit einem Jodkrystall oder die Lsg. in Chlf. mit einem Tropfen Br am Sonnenlicht langsam verdunstet, so wird der farblose völlig in den gelben Ester zurückverwandelt. — Während der farblose Ester von alkoh. KOH selbst bei starker Abkühlung unter B. von Acetophenon zers. wird, läßt er sich bei längerem Stehen oder kurzem Kochen mit Sodalsg. verseifen. Die rohe Säure ist farblos u. schm. bei ca. 64°, wird an der Sonne schnell gelb und schm. dann, bei 96–97° (vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 885), die niedriger schm. Säure enthält wahrscheinlich Krystallw. Dieselben Eigenschaften zeigt eine nach GABRIEL u. COLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 397; C. 99. I. 741) dargestellte Benzoylacrylsäure, wie auch aus einem Vergleich der Semicarbazone und Oxime die Identität hervorgeht (vgl. dazu BOUGAULT, Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 491; C. 1909. I. 530). Bei der Verseifung mit konz. HCl wird ein Gemisch von Benzoylacrylsäure und  $\alpha$ -Oxybenzoylpropionsäure,  $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , erhalten, das durch Bzl. getrennt wird, in dem letztere unl. ist. F. 125–126° aus Chlf., ident. mit der von KOENIGS und WAGSTAFFE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 558) sowie BOUGAULT (l. c.) erhaltenen Säure. Die aus dem farblosen Ester erhaltene Benzoylacrylsäure geht, über das Ag-Salz mit  $CH_3J$  verestert, wieder in den gelben Ester über, mit dem sie zweifellos die gleiche Konfiguration besitzt. — Der gelbe Ester ist noch empfindlicher gegen Alkali, auch Soda, als der farblose; gegen HCl verhält er sich jedoch ebenso. — Um eine isomere Benzoylacrylsäure zu erhalten, wurde die gelbe Säure (Darst. am besten nach BOUGAULT aus Benzoylpropionsäure) monatelang belichtet, aber ohne Erfolg. Ferner wurden sowohl  $\alpha$ -Oxybenzoylpropionsäure (am besten durch 6-std. Kochen von Benzoylacrylsäure mit der 30-fachen Menge HCl 1 : 4 dargestellt) als auch  $\beta$ -Oxybenzoylpropionsäure (erhalten nach dem etwas geänderten Verf. von FISCHER und STEWART, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2560) mit Essigsäureanhydrid oder  $CH_3COCl$  zu dehydratisieren versucht, ohne das gewünschte Ziel zu erreichen. — Die Einw. von Semicarbazid auf die Ester verläuft im wesentlichen, wie es nach den Erfahrungen von RUPE und Mitarbeitern sowie von v. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 987; C. 1921. III. 326) bei ungesätt. Ketonen mit der Gruppe  $-CO \cdot CH : CH-$  zu erwarten war. Vf. hat sowohl einfache Additionsprodd. als auch Semicarbazone von diesen erhalten.  $\alpha$ -Semicarbazidobenzoylpropionsäuremethyl-estersemicarbazon,  $C_{13}H_{15}O_4N_6 = C_6H_5C(:N \cdot NHCONH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NHNHCONH_2) \cdot CO_2CH_3$ . Entsteht aus dem farblosen Ester, gel. in  $CH_2OH$ , und 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat (+ Na-Acetat) in W. bei Zimmertemp. Pulver aus W., F. 177 bis 178° (Zers.), l. in sd. W., wl. in Ä., Chlf., fast unl. in  $CH_2OH$ , Aceton. —  $\alpha$ -Semicarbazidobenzoylpropionsäuremethylester,  $C_{13}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH(NHNHCONH_2) \cdot CO_2CH_3$ . Darst. ebenso mit nur 1 Mol. Semicarbazid. Pulver aus  $CH_2OH$ , F. 150–150,5°, l. in A.,  $CH_2OH$ , Chlf., Aceton, wl. in Bzl., Ä.; l. in HCl, wird von Soda wieder gefällt. Entsteht auch aus der vorigen Verb. mit w. verd. HCl und Fälln mit Soda und geht umgekehrt mit 1 Mol. Semicarbazid in jene über. — Dieselbe Verb. wird auch aus dem gelben Ester mit 1 Mol. Semicarbazid erhalten. — Nitroverb.  $C_{13}H_{14}O_5N_4 = C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH[N(NO)NHCONH_2] \cdot CO_2CH_3$ . Die vorige Verb. wird in w. konz. HCl gel., darauf unter Eiskühlung mit  $NaNO_2$  bis zur Rk. auf Jodstärkepapier versetzt, der Nd. mit W. und  $CH_2OH$  gewaschen. F. 125° (Zers.), l. in Chlf., Aceton, w.  $CH_2OH$ , wl. in Ä., unl. in W. — Semicarbazidomethylphenylpyrazoloncarbonsäuremethylester,  $C_{13}H_{15}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot$

$C : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot (NHNHCONH_2)CO_2CH_3$ . Aus dem gelben Ester und 2 Mol. Semicarbazid in  $CH_2OH$ . Die Mischung wird in W. gegossen, der Nd. mit W. und  $CH_2OH$  gewaschen. F. 172° (Zers.), l. in sd. W., h.  $CH_2OH$ , wl. in Ä., Chlf.,

Bzl., Aceton. Die Lsg. in konz. HCl gibt nach dem Verdünnen mit Soda obigen  $\alpha$ -Semicarbazidobenzoylpropionsäuremethylester. — *Benzoylacrylsäureäthylester*,  $C_{12}H_{12}O_2$ . Aus Benzoylpropionsäure analog dem Methylester. Hellgelbe Fl.,  $Kp_{25}$  184—185°. Entspricht dem gelben Methylester. Der *isomere farblose Ester* wird durch zweiwöchiges Belichten des gelben Esters, Waschen der ausgeschiedenen Krystalle mit eiskaltem  $CH_3OH$  und Umkrystallisieren aus diesem erhalten. Nadeln, F. 54°, ll. in A.,  $CH_3OH$ , Ä. Wird durch Belichten einer äth. Lsg. in Ggw. einer Spur J wieder in den gelben Ester umgelagert. —  $\alpha$ -Semicarbazidobenzoylpropionsäureäthylestersemicarbazon,  $C_{14}H_{20}O_4N_6$ . Aus dem farblosen Ester. Das mit A. gewaschene Rohprod. ist rein. F. 187° (Zers.), wl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, unl. in A., k. W. —  $\alpha$ -Semicarbazidobenzoylpropionsäureäthylester,  $C_{13}H_{17}O_4N_2$ . Aus dem farblosen oder gelben Ester mit weniger als 1 Mol. Semicarbazid. Das Rohprod. wird mit  $CH_3OH$  gekocht, wobei etwas der vorigen Verb. zurückbleibt und die neue Verb. auskrystallisiert. Pulver, F. 151—152°, l. in A.,  $CH_3OH$ , Chlf., Aceton, wl. in Ä., l. in konz. HCl. Entsteht auch aus der vorigen Verb. mit HCl und ist mit 1 Mol. Semicarbazid in diese überführbar. — *Nitrosoverb.*,  $C_{13}H_{16}O_5N_4$ . F. 127° (Zers.), l. in w. W., wl. in A., Chlf., Aceton. — *Semicarbazidomethylphenylpyrazolincarbonsäureäthylester*,  $C_{14}H_{17}O_4N_5$ . Aus dem gelben Ester. F. 171° (Zers.), wl. in Ä., A., Bzl., Chlf. — Aus Benzoylacrylsäure und Semicarbazid entstehen mehrere Verbb., deren Trennung schwierig ist. *Benzoylacrylsäuresemicarbazonhydrat*,  $C_{11}H_{11}O_5N_3 \cdot H_2O$ . F. 190° (Zers.), wl. in W., Ä., Aceton, Bzl., Chlf., l. in sd. A., Eg. Durch sd. W. geht es über in ein *wasserfreies Semicarbazon*, F. 205°, l. in A.,  $CH_3OH$ , sd. W. Außerdem wurde ein *isomeres Semicarbazon* festgestellt, F. 225°, unl. in W. und organ. Lösungsm. Es handelt sich offenbar um Stereoisomere. Die 3 Verbb. addieren in Eg. 1 Mol. Br und liefern dieselbe Verb.  $C_{11}H_{11}O_5N_3Br_3$ , F. 171° (Zers.), zers. sich mit allen Lösungsm. Es geht daraus hervor, daß obiges Hydrat nicht ein Semicarbazid-additionsprodd. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 222—38. Jan. 1923. [13/10. 1922.] New York, Chem. Lab. of BARNARD-College.) LINDENBAUM.

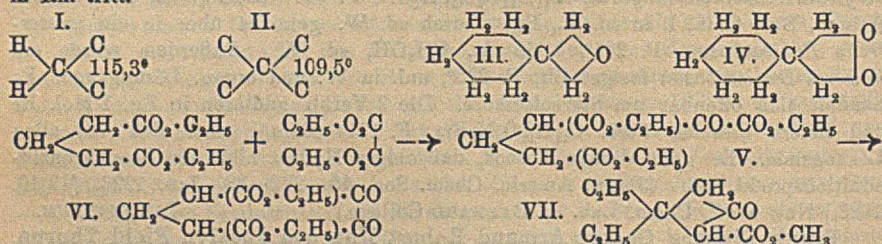
Frank Dickens, George Armand Robert Kon und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung und Beständigkeit von Spiroverbindungen*. Teil VIII. *Die Dieckmann-Komppa-Reaktion*. (VII. vgl. KON, Journ. Chem. Soc. London 121. 513; C. 1922. III. 1223.) Vff. zeigen, daß wie bei der Cyclopropanreihe (DESHAPANDE u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 1430; C. 1923. I. 154) auch bei Kohlenstoffünfringen die B. des Ringes von der Größe des Tetraederwinkels der Kohlenstoffvalenzen (vgl. I. u. II.) abhängt. Zu diesem Zwecke benutzen sie die von KOMPPA (LIEBIGS Ann. 368. 137; C. 1909. II. 1242) verbesserte Rk. von DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 965), welche durch Kondensation von Oxalestern mit Glutarsäureestern in Ggw. von Na zu Cyclopentandionen führt. Sie beweisen, daß diese Rk. über das (isolierte) Zwischenprod. (V.) geht, welcher Verlauf die Erklärung für die in nachstehender Tabelle gegebenen Größen der Ausbeuten der Rk. bei verschiedenen Glutarsäuren gibt:

Oxalester mit Ester von . . .	„norm.“ Winkel	Ausbeute an Cyclopentandion
Glutarsäure . . . . .	115,3°	„reichlich“ 80% <sup>2)</sup>
$\beta$ -Methylglutarsäure . . . . .	112,5°	„fast quantitativ“ <sup>2)</sup>
Cyclopentandiessigsäure . . . . .	109,5°	60—70%
$\beta,\beta$ -Dimethylglutarsäure . . . . .	109,3°	66% <sup>3)</sup>
$\beta,\beta$ -Methyläthylglutarsäure . . . . .	— <sup>1)</sup>	20%
$\beta,\beta$ -Diäthylglutarsäure . . . . .	— <sup>1)</sup>	0
Cyclohexandiessigsäure . . . . .	107,2°	0

<sup>1)</sup> Vff. haben derzeit noch kein Mittel, den Einfluß der Äthylgruppe zu berechnen.

— <sup>2)</sup> DIECKMANN. — <sup>3)</sup> KOMPPA, best. d. v. Vff.

Aus der Tatsache, daß bei der Glutarsäure die höchste Ausbeute erzielt wurde, ist zu schließen, daß diese Wrkg. nur durch die Änderung der „normalen“ Winkel von  $115,3^\circ$  zu einem Wert, der dem des Winkels des Cyclopentanringes nahe liegt, erfolgt sein kann, und daß dieses Ergebnis durch die Oxalylgruppe am  $\alpha$ -C Atom in (V.) hervorgebracht wurde. Wird nun der Winkel durch die Ggw. von gem.-Gruppen oder Ringkomplexen weiter abgelenkt, so führt dies zu einem Übereingreifen der Stellungen der 2 C-Atome, die die Bindung bei der Schließung des Fünfringes eingehen, und zum Resultat, daß die Ringschließung um so schwieriger, ja unmöglich wird, je mehr der Winkel abgelenkt ist. Andererseits können aber dadurch C-Atome näher zusammenkommen, die den Schluß zu einem Vierring bilden, und in der Tat wurde in der Diäthylglutarsäurereihe ein Diäthylketoester (VII.) in kleiner Menge erhalten, der aus der entsprechenden Verb. mit  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mehr entstanden sein muß. Theoret. sollte die Cyclohexandiessigsäurereihe eine größere Ausbeute an Vierringderiv. ergeben, dies konnte aber — anscheinend wegen experimenteller Schwierigkeiten — nicht isoliert werden. Der *Cyclohexandiessigsäuredimethylester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , Kp.<sub>26</sub>  $164^\circ$ , ergab bei der Kondensation mit Oxalester + Na neben viel unveränderter Säure dieselben Verb. III. und IV., die schon KON (Journ. Chem. Soc. London 121. 520; C 1922 III 1223) aus Cyclohexandiessigsäureäthylester + K erhalten hatte. Ein ohne Oxalester ausgeführter Vers. hatte dasselbe Ergebnis, so daß also hier der Oxalester gar nicht in Rk. tritt.



Versuche. Zu 21,9 g Oxalester und  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (aus 3,5 g Na), unter Wärmetw. zusammengemischt und in 90 ccm trockenem Ä. gel., werden unter starkem Schütteln 28,2 g Glutarsäurediäthylester gegeben (Kochen unter Rückfluß 22 Std.). Ausbeute 18 g gelbliches Öl, wovon ca. 50% saurer Glutarsäurediäthylester waren neben einer Mischung von ungefähr gleichen Teilen des *Cyclopentan-3,4-dion-2,5-dicarbonsäurediäthylesters* (VI.), der beim Stehen auskristallisierte, und des *Oxalylderiv.* (V.), das als *Semicarbazon*,  $\text{C}_2\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$ , Nadeln aus A., F.  $130^\circ$ , isoliert wurde. Bei der Dest. geht (V.) quantitativ über in CO und *Propan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester*, Kp.<sub>28</sub>  $184^\circ$ , dessen Hydrolyse die *Propan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Prismen aus Ä. und Petroleum, F.  $123^\circ$ , lieferte, die beim Erhitzen Glutarsäure bildet.

Die KOMPPA-Reaktion wurde mit Oxalsäuredimethylester genau nach KOMPPA (l. c.) durchgeführt u. die Weiterbehandlung der nach dem Ansäuern mit eiskalter verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltenen Prodd. nach deren Natur variiert. — Aus *Cyclopentan-1,1-diessigsäuredimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Kp.<sub>15</sub>  $162^\circ$ , wurde in 60% Rohausbeute erhalten *Cyclopentanspirocyclopentan-3,4-dion-2,5-dicarbonsäuredimethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , Nadeln aus Bzl., Ä. oder verd. A., F.  $138,5^\circ$ , Portweinfarbe. Daraus mit o-Phenylendiamin in A. das *Chinoxalinderiv.*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ , primelgelbe Prismen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $215\text{--}216^\circ$ , gelb wl. in A. mit grüner Fluorescenz. Hydrolyse des Diketoesters mit sd. 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 Std.) führt zum *Cyclopentanspirocyclopentan-3,4-dion*, F.  $110\text{--}111^\circ$ , von KON (l. c., S. 526). —  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylglutarsäuredimethylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Kp.<sub>19</sub>  $128^\circ$ , ergab in 19% Rohausbeute *1-Methyl-1-äthylcyclopentan-*



3,4-dion-2,5-dicarbon säuredimethylester,  $C_{12}H_{10}O_6$ , dicke Nadeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 126°, färbt sich mit alkoh.  $FeCl_3$  stark rot, ist l. in wss.  $NaHCO_3$ . Das Chin-oxalinderiv. mit o-Phenylendiamin war nicht rein zu erhalten. Semicarbazon, ll. in A., daraus F. 177° (Zers.). Hydrolyse des Diketoesters wie oben liefert 1-Methyl-1-äthylcyclopentan-3,4-dion,  $C_8H_{12}O_2$ , Nadeln aus PAe., F. 63°, l. in  $NaHCO_3$ , mit  $FeCl_3$  intensive Portweinfarbe, Disemicarbazon,  $C_{10}H_{18}O_2N_2$ , swl. in A., F. 240° (Zers.), neben  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylglutarsäure. — Beim  $\beta$ , $\beta$ -Diäthylglutarsäuredimethylester,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Kp.<sub>16</sub> 131° (15 g), führt die KOMPPA-Rk. zu 11—15 g eines dunkelbraunen Öles, das bei der Dampfdest. 2—3 g eines gelblichen Öles ergab, aus welchem mit Semicarbazon das weiter unten beschriebene Semicarbazon, F. 241° (Zers.), swl. in A., in geringer Menge erhalten wurde neben dem Semicarbazon des 1,1-Diäthylcyclobutan-3-on-2-carbonsäuremethylesters,  $C_{11}H_{18}O_3N_2$  (vgl. VII), ll. in h. A., daraus in Krystallen, F. 166° ohne Zers. Der Rückstand von der Dampfdest. bestand aus 7—8 g  $\beta$ , $\beta$ -Diäthylglutarsäure.

Einw. von K auf  $\beta$ , $\beta$ -Diäthylglutarsäuredimethylester (65 g) nach KON (l. c., S. 518) lieferte 8 g der Säure und des sauren Esters und 43 g nicht mit  $NaHCO_3$ -Lsg. ausgezogener Anteil. Bei der Vakuumdest. ergab letzterer 15 g einer Fraktion Kp.<sub>18</sub> 125—130°, der beim Behandeln mit Semicarbazid neben wenig Semicarbazon der Verb. VII., F. 166°, zu 7—8 g an Disemicarbazon des 1,1-Diäthylcyclopentan-3,4-dions,  $C_{11}H_{20}O_2N_2$ , swl. in sd. A., daraus F. 241° (starke Zers.), führte. Hydrolyse mit sd. 10%ig. wss.  $H_2SO_4$  regenerierte das Diketon,  $C_9H_{14}O_2$ , gelbes Öl, Kp. 245° (erstarrte nicht); wobei noch eine Verb. vom F. 223° erhalten wurde, Nadeln aus A., in der zweifellos ein Triazin des Typus von KON (l. c., S. 522) vorlag. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1496—1506. Aug. [15/6.] 1922. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

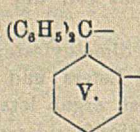
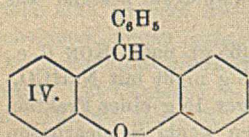
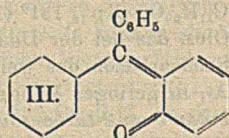
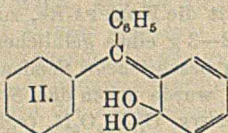
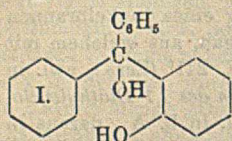
BEHRLE.

Walther Herzog, Zu Kirchhofs „Neueren Untersuchungen über die Konstitution der Kautschukarten“. Die Bemühungen KIRCHHOFS (Österr. Chem.-Ztg. 25. 150; C. 1923. I. 833), für die bisherige Formel  $(C_8H_8)_x$  des KW-stoffs des Parakautschuks die neue Formel  $(C_{10}H_{17})_y$  zu setzen, sind nach den Analysen von PUMMERER und BURKARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3458; C. 1923. I. 521), die genau ein Verhältnis 10:16, entsprechend der Formel  $(C_8H_8)_x$  geben, gegenstandslos geworden. (Österr. Chem.-Ztg. 25. 157. 1/12. 1922. Wien.)

RÜHLE.

M. Gomberg und D. Nishida, Triphenylmethyl. XXXI. Tautomerie des o-Oxytriphenylcarbinols. o-Oxy- und Alkyloxytriphenylmethyl. (XXX. vgl. GOMBERG u. SULLIVAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1810; C. 1923. I. 73.) Vff. haben ihre Unterss. auf das o-Oxytriphenylcarbinol (I.) und einige seiner Deriv. ausgedehnt. Das Carbinol tautomerisiert sich durch Erwärmen für sich oder besser in Lsg. auf Tempp. bis ca. 110° zur chinoiden Form II., die aber nicht isolierbar ist. Oberhalb 110° geht II. unter Verlust von W. über das ebenfalls nicht darstellbare o-Fuchson (III.) in 9-Phenylxanthen (IV.) über. Noch leichter vollzieht sich die Tautomerisation u. HCl-Abspaltung beim o-Oxytriphenylmethylchlorid, das Endprod. ist auch hier Verb. IV. Immerhin ist das Chlorid beständig genug, um mit molekularem Ag zu reagieren, wenn auch das o-Oxytriphenylmethyl selbst nicht isoliert werden kann, da es durch die katalyt. Wrkg. der sich in Nebenrk. abspaltenden HCl zu dem stabilen Benzhydryltetraphenylmethanderiv. polymerisiert wird. In Form des Peroxyds kann es aber erhalten werden. — Auch das o-Benzoyloxytriphenylmethylchlorid verliert wider Erwarten leicht HCl, gleichzeitig Benzaldehyd, der resultierende höchst ungesätt. KW-stoff V. wird von der HCl polymerisiert. Daher führt auch die Rk. mit Ag wieder zum polymeren Radikal, bzw. zum Peroxyd bei Ggw. von O. — Das o-Phenoxytriphenylmethylchlorid ist noch weniger brauchbar, denn es geht durch intramolekulare Kondensation freiwillig in 9,9-Diphenylxanthen über. — Nur das o-Methoxytriphenylcarbinol gibt den gewünschten Erfolg, da es ein sehr

stabiles Chlorid liefert. Dieses reagiert in bekannter Weise mit Metallen unter B. von *o*-Methoxytriphenylmethyl, bezw. einem Gleichgewicht desselben mit *Di*-*o*-methoxyhexaphenyläthan. Es wurde die O- und J-Absorption, das Mol.-Gew. u. daraus der Dissoziationsgrad, die Leitfähigkeit u. die Beziehung zwischen Entfärbung der Lsg. u. O-Aufnahme bestimmt. Es ergab sich, daß nur ein gewisser Teil des vorhandenen freien Radikals in der gefärbten chinoiden, der größere Teil in der ungefärbten benzoiden Form vorliegt.



Experimentelles. *o*-Oxytriphenylcarbinol,  $C_{19}H_{16}O_2$  (I), dargestellt nach BAEYER und DIEHL (LIEBIGS Ann. 354. 167; C. 1907. II. 984), kristallisiert aus Eg. mit  $1 C_6H_6O$ , aus Bzl. mit Krystallbzl., aus  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , PAe. frei von diesen. Die

Lsgg. sind bei Zimmertemp. farblos, werden beim Erwärmen, besonders in Eg., rotbraun, je nach der Konz. beginnt die Färbung in Eg. bei  $50-65^\circ$ , um beim Abkühlen wieder zu verschwinden. Das Carbinol wird dann rein wiedergewonnen. Schon sehr kleine Mengen W. im Eg. drücken die Tautomerisation stark herunter, während Zusatz von Essigsäureanhydrid unter  $110^\circ$  fast ohne Einfluß ist. Mit sd. Eg. erfolgt langsam Abspaltung von W., schneller bei Ggw. von Essigsäureanhydrid. Eine 5%ig. Lsg. des Carbinols in Eg. + 10% Anhydrid ist bei  $110^\circ$  in  $1\frac{2}{3}$  Stdn., bei  $120^\circ$  in 1 Stde., bei  $140^\circ$  in  $\frac{1}{2}$  Stde. auf hellgelb entfärbt. Mit wenig W. fällt 9-Phenylxanthen (IV), F.  $144-145^\circ$ , aus (vgl. ULLMANN und ENGI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2372; C. 1904. II. 343). Letzteres entsteht auch quantitativ beim Erhitzen des Carbinols im  $CO_2$ - oder H-Strom, unterhalb  $110^\circ$  ist der Verlust von W. äußerst schwach, bei  $130^\circ$  in 5 Stdn. beendet. — *o*-Oxytriphenylmethylchlorid,  $C_{19}H_{16}OCl$ , wird in bekannter Weise in äth. Lsg. mit HCl dargestellt u. mit PAe. ausgefällt. Krystalle, ll. in den organ. Lösungsmm. außer PAe. Die Abspaltung von HCl ist unter  $60^\circ$  sehr mäßig, bei  $60^\circ$  wird sie lebhaft; bleibt man unter  $65^\circ$ , so resultiert eine dunkle gummiartige, nicht krystallisierbare M., in der Vff. polymerisiertes Fuchson (III) vermuten und die durch sd. Eg. in IV. übergeht. — Durch Schütteln des Carbinols in Bzl. mit Ag werden bis 84% Cl (in 4 Stdn.) abgespalten; es kann aber bei weitem nicht die entsprechende Menge Peroxy isoliert werden, da ein großer Teil des Radikals durch die nebenher abgespaltene HCl polymerisiert wird. — *o*-Oxytriphenylmethylperoxyd,  $C_{28}H_{20}O_4$ , wird am besten in  $CS_2$  bei Ggw. von O dargestellt. Der Rückstand nach dem Verdunsten wird mit Ä. gewaschen und aus  $CS_2$  umkrystallisiert. Krystalle, F.  $131^\circ$ , fast unl. in A., Ä., Aceton, Essigäther, PAe., zl. in Bzl., Chlf., ll. in  $CS_2$ , sowie in w. Alkali. — Das polymere *o*-Oxytriphenylmethyl wird beim Schütteln im geschlossenen Rohr durch ca. 24 Stdn. erhalten. Krystalle aus  $CS_2$  + Aceton, F.  $237^\circ$ .

*o*-Benzoyloxytriphenylcarbinol,  $C_{26}H_{22}O_2$ , wird aus 14 g Carbinol (I), 9 g Benzoylchlorid und 60 ccm n.-NaOH erhalten. Krystalle aus Bzl., F.  $172^\circ$ , ll. in h. Bzl., Eg., zl. in Ä., Aceton,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , Chlf., fast unl. in A., PAe. — *o*-Benzoyloxytriphenylmethylchlorid,  $C_{26}H_{21}OCl$ , in Bzl. wie üblich dargestellt und mit PAe. ausgefällt. Krystalle, F.  $146^\circ$ , zers. sich langsam unter Rotfärbung, selbst wenn vor Feuchtigkeit geschützt. Die Zers. durch Erhitzen steigt mit der Temp. schnell an. 3 g lieferten bei  $140-150^\circ$  im  $CO_2$ -Strom in 3 Stdn. 0,6 g Benzaldehyd. Der harzige

Rückstand wurde mehrmals aus  $\ddot{A}$ . + A. umgefällt u. stellte ein hellgelbes Pulver dar, F. 126—129°, ll. in  $\ddot{A}$ ., Bzl., Chlf., Essigäther, wl. in A., Eg. Vff. legen ihm die Formel  $(C_{19}H_{14})_4$  (V.) bei. — Bei der Einw. von Ag auf das Chlorid werden schon nach 1 Stde. 94% Cl als AgCl erhalten, d. h. 6% des Chlorids haben sich wie beschrieben zers. Schüttelt man von Anfang an in Ggw. von O, so erhält man im wesentlichen Peroxyd, schüttelt man aber erst eine gewisse Zeit ohne O, so ist dasselbe mit mehr oder weniger des Polymerisationsprod. vermischt. Beide werden mit  $CCl_4$  getrennt, in dem ersteres unl., letzteres ll. ist. *o*-Benzoyloxytriphenylmethylperoxyd,  $C_{53}H_{44}O_4$ , Krystalle, F. 153°, wl. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , fast unl. in A.,  $\ddot{A}$ ., Aceton, Essigäther, PAe.,  $CCl_4$ . *Polymere Verb.*, Krystalle, F. 207°, zl. in  $CCl_4$ , ll. in Bzl.,  $CS_2$ , Essigäther. — Aus *o*-Phenoxytriphenylcarbinol (dargestellt nach ULLMANN u. ENGI, l. c) wurde bei dem Vers., es in das Chlorid überzuführen, 9,9-Diphenylanthen erhalten. — *o*-Acetoxytriphenylcarbinol,  $C_{21}H_{18}O_2$ , durch Acetylieren von I. Krystalle aus Bzl., F. 246°, die sd. Lsg. in Eg. bleibt ungefärbt. Beim Vers., die Verb. in das Chlorid überzuführen, entstand das Chlorid von I.

*o*-Methoxytriphenylcarbinol (BAEYER und DIEHL) stellen Vff. aus Benzophenon und *o*-Anisyl-MgJ dar. Kp.<sub>20–25</sub> 150—155°. — *o*-Methoxytriphenylmethylchlorid,  $C_{30}H_{17}OCl$ , zers. sich noch nicht bei 130°. — *Bromid*,  $C_{30}H_{17}OBr$ , F. 127—128°. — *Di o methoxyhexaphenyläthan*,  $C_{40}H_{24}O_2$ , und *o*-Methoxytriphenylmethyl,  $C_{30}H_{17}O$ . Darst. wie üblich in  $CS_2$ , eingeengte Lsg. schließlich mit PAe. versetzt, Krystalle im  $CO_2$ -Strom bei 50—60° getrocknet. Ausbeute 2—3 g aus 5 g Chlorid. F. 117 bis 121°, ll. in den organ. Lösungsm., ist erst farblos, wird beim Trocknen gelb; die Lsgg. sind orangefarbt. — Die O-Absorption der Lsgg. ist sehr energ., erreicht aber nie mehr als 93—95%, und die Menge des gewinnbaren Peroxyds ist nur ca 82%. *o*-Methoxytriphenylmethylperoxyd,  $C_{46}H_{24}O_4$ , F. 160—161° (Zers.), zl. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , Brombenzol, unl. in A.,  $\ddot{A}$ ., Aceton, Essigäther,  $CCl_4$ . — Mit Jod in Bzl. wird das Gleichgewicht erreicht, wenn 63—65% aufgenommen sind. Vff. haben die Ggw. des Jodids durch Überführung in *o*-Methoxytriphenylmethylansilid,  $C_{46}H_{28}ON$ , F. 153°, erwiesen. — Das Mol.-Gew. wurde nach der Gefriermethode im BECKMANNschen App. im H-Strom bestimmt und daraus der Dissoziationsgrad in

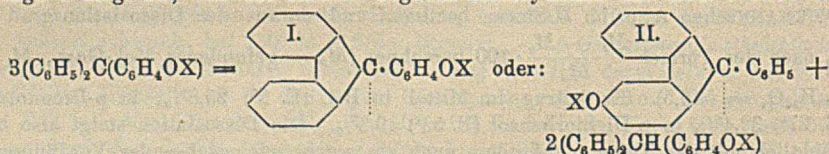
% nach der Formel  $\frac{M_i - M_o}{M_o} \cdot 100$  berechnet ( $M_o$  = gefundenes Mol.-Gew.,  $M_i$  =

$C_{46}H_{24}O_2$  = 546,5). Er betrug im Mittel in Bzl. (E. 5°) 25,8%, in *p*-Bromtoluol (E. 27°) 32,4%, in *p*-Dichlorbenzol (E. 53°) 49,3%. Die Dissoziation steigt also beträchtlich mit der Temp., außerdem auch ein wenig mit wachsender Verdünnung. — Ferner wurde die Anzahl der Entfärbungen bei der Oxydation u. die jedesmal nötige O-Menge bestimmt in der von GOMBERG und SULLIVAN angegebenen Weise. Zur bleibenden Entfärbung einer 2—2,5%ig. Lsg. in  $C_6H_5Br$  waren 16—18 Oxydationen, in Intervallen von je 2 Minuten, notwendig, und die jedesmalige O-Aufnahme betrug nur rund 10% der für die nach jeder einzelnen Oxydation noch vorhandenen Gesamtmenge berechneten, während der Dissoziationsgrad in *p*-Bromtoluol 32% beträgt. Es folgt daraus, daß ca.  $\frac{1}{3}$  des monomolekularen Anteils in der gefärbten chinoiden,  $\frac{2}{3}$  in der farblosen benzoiden Form vorliegt. — Die Best. der Leitfähigkeit von *o*-Methoxytriphenylmethyl, dem Chlorid und Bromid in fl.  $SO_2$  bei  $-10^\circ$  ergab, daß ersteres zwar leitet, aber bedeutend weniger als die Halogenverbb., u. daß das Bromid ein wenig besser leitet als das Chlorid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 190—207. Jan. 1923. [9/10. 1922.] Ann Arbor, Univ. of Michigan.) LI.

M. Gomberg und C. C. Buchler, *Triphenylmethyl*. XXXII. *p*-Benzoyloxy- und *p*-Methoxytriphenylmethyl. (XXXI. vgl. vorst. Ref.) Während es bisher nicht gelungen war, Triphenylmethyle mit der Gruppe OX in *p* in fester Form zu isolieren, haben Vff. jetzt mit der Darst. von *p*-Benzoyloxy- u. *p*-Methoxytriphenylmethyl

Erfolg gehabt. Bei beiden Verbb. wurden untersucht: Einw. von O, J, HCl, Licht, B. additioneller Verbb., Dissoziationsgrad.

Experimentelles. *p*-Benzyl oxytriphenylcarbinol,  $C_{26}H_{32}O_2$ . Aus *p*-Oxytriphenylcarbinol (vgl. GOMBERG und JICKLING, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2578; C. 1916. I. 471), Benzylchlorid und NaOH (50°, 4 Stdn.). Krystalle aus Bzl., F. 94°. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethan,  $C_{26}H_{32}O$ . Durch Red. des Carbinols mit Zinkstaub in sd. Eg. Nadeln aus A., F. 116,5°. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethylchlorid,  $C_{26}H_{31}OCl$ . Aus dem Carbinol mit HCl in Bzl. Krystalle aus Ä., F. 77°. Gibt ölige, langsam krystallisierende Doppelsalze mit  $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $SnCl_4$ , wenn die Lsg. in Bzl. mit Essigätherlsgg. dieser Salze versetzt wird. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethyläthyläther,  $C_{28}H_{36}O_2$ . Aus dem Chlorid mit  $C_2H_5ONa$ . Nadeln aus A., F. 89°. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethylbromid,  $C_{26}H_{31}OBr$ . Aus dem Carbinol und  $CH_3COBr$  in Bzl., gefällt mit PAc. Nadeln aus Ä., F. 90°. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethyl,  $C_{26}H_{31}O$ . In der bekannten Weise aus dem Chlorid dargestellt und aus Aceton krystallisiert. Die Krystalle dunkeln in  $CO_2$ -Atmosphäre bei ca. 125° und schm. bei 142–145°. Die Lsgg. sind orange gelb. — *p*-Benzyl oxytriphenylmethylperoxyd,  $C_{26}H_{31}O_4$ . Die Lsgg. des Radikals nehmen rapide O auf, und die z. B. in  $C_6H_5Br$  gemessene Absorption war der theoret. gleich. Trotzdem lassen sich nicht mehr als ca. 90% Peroxyd isolieren. Krystalle aus Bzl., F. 171°. — Die Aufnahme von Jod durch das Radikal kommt bei einer Absorption von 55–60% der berechneten Menge zum Stillstand. Das Jodid ist sehr zersetzlich, seine Anwesenheit wurde durch Überführen in das Anilid bewiesen. — Die Einw. von HCl auf das Radikal wurde in Bzl. vorgenommen, das Bzl. im Vakuum verdunstet und im Rückstand des Cl bestimmt. Es wurden 87–92% der berechneten Menge Chlorid gefunden, die Rk. verläuft also fast quantitativ unter B. von je 1 Mol. Chlorid und Triarylmethan, wogegen Triphenylmethyl selbst von HCl fast ganz zu *p*-Benzhydryltetraphenylmethan dimerisiert wird. — In Quarzröhren dem Sonnenlicht ausgesetzt, entfärbt sich die Lsg. des Radikals in Bzl. in einigen Stdn., und die danach absorbierte Menge O zeigt an, daß das Radikal zugleich Autoxydation und Red. erlitten hat:

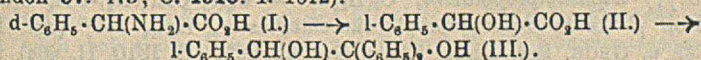


$\frac{1}{3}$  des Radikals ist in das neue Radikal I., bezw. II.,  $\frac{2}{3}$  in Triarylmethan umgewandelt worden. Formel II. ist die wahrscheinlichere (vgl. unten bei der  $OCH_3$ -Verb.). Um additive Verbb. des Radikals zu erhalten, wurde es aus den verschiedensten Lösungsm. umkrystallisiert, aber nur bei Ä. konnte eine gewisse Addition festgestellt werden, die weniger als 1 Mol. Ä. auf 2 Mol. Radikal betrug. — Die Best. des Mol.-Gew. wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt in  $C_2H_4ClBr$  (E. –17°), Bzl. (E. 4,9°), Nitrobenzol (E. 5,8°),  $C_2H_4Br_2$  (E. 9,6°), *p*-Bromtoluol (E. 27°) und *p*-Dichlorbenzol (E. 53°). Der Dissoziationsgrad liegt zwischen 26 und 56% und nimmt auch hier mit wachsender Konz. ab, mit steigender Temp. zu, aber auch die Natur des Lösungsm. ist von Einfluß, denn die Dissoziation ist z. B. in  $C_2H_4ClBr$  trotz viel tieferen E. größer als in Bzl. oder Nitrobenzol.

*p*-Methoxytriphenylcarbinol,  $C_{26}H_{30}O_2$ . Wird am besten durch Methylieren von *p*-Oxytriphenylcarbinol mit  $(CH_3)_2SO_4$  dargestellt. Das Rohprod. wird in Bzl. gel. mit verd. NaOH gewaschen, das Bzl. im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Ä. + PAc. umkrystallisiert. Krystalle, F. 82°. — *p*-Methoxytriphenylmethylchlorid,  $C_{26}H_{29}OCl$ . Aus dem Carbinol und  $CH_3COCl$  in Ä., F. 122°. Gibt Doppelsalze wie die Benzylverb. — *p*-Methoxytriphenylmethylbromid,  $C_{26}H_{29}OBr$ . Analog

dargestellt. Krystalle aus Ä., F. 143°. — *p*-Methoxytriphenylmethyl, C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>O. Krystalle aus Ä. oder Aceton, welche in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 125° dunkeln und bei 145–150° schm. Die Lsgg. sind orangefarben. — *p*-Methoxytriphenylmethylperoxyd, C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Das Radikal verhält sich gegen O wie die Benzylverb., die Ausbeute an isoliertem Peroxyd ist nur ca. 80%. Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 157°, l. in Bzl., Chlf., CCl<sub>4</sub>, fast unl. in Ä., PAe. — Das Gleichgewicht des Radikals mit J ist bei ca. 58% der berechneten Menge J erreicht. Die Ggw. des Jodids wurde durch Überführung in das Anilid bewiesen (vgl. BAEYER u. VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 608; C. 1904. I. 885) — Die Rk. mit HCl verläuft ganz wie bei der Benzylverb. mit einer Ausbeute von 80–89% der berechneten. — Auch die Einw. von Licht verläuft wie bei der Benzylverb. Das aus der eingeeengten Lsg. mit PAe. ausgefällte Peroxyd ist *9*-Phenyl-3-methoxyfluorenylperoxyd, C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, und entspricht also in der Konst. einem Radikal der Formel II., F. 200° (Zers.). Denn das aus *p*-Anisylbiphenylenearbinol nach SCHLENK und MAIR (LIEBIGS Ann. 394. 196; C. 1913. I. 411) dargestellte *p*-Anisylbiphenylenmethylperoxyd, F. 192°, das einem Radikal der Formel I. entsprechen würde, hat ganz andere Eigenschaften. Das neue Peroxyd konnte jedoch wie folgt synthetisiert werden: 3-Methoxyfluorenon (vgl. ULLMANN u. BLEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4273; C. 1903. I. 332) wurde mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in *9*-Phenyl-3-methoxyfluorenenol, C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 84° aus Bzl. + PAe., dieses in *9*-Phenyl-3-methoxyfluorenylchlorid, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>OCl, F. 119°, u. in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br-Lsg. wie üblich in das Radikal *9*-Phenyl-3-methoxyfluorenyl, C<sub>30</sub>H<sub>15</sub>O, übergeführt. Letzteres nimmt in Bzl. langsam, aber vollständig O auf, mit PAe. wird das *9*-Phenyl-3-methoxyfluorenylperoxyd, F. 200° (Zers.), ausgefällt, das völlig ident. ist mit dem auf photochem. Wege erhaltenen. — Eine additive Verb. konnte aus dem Radikal nicht erhalten werden. — Die Bestst. des Mol.-Gew. und des Dissoziationsgrades bieten gegen früher nichts Neues, die Zahlen liegen zwischen 22 und 42%, Bemerkenswert ist der relativ hohe Dissoziationsgrad der neuen Hexaarylthane gegenüber dem des Hexaphenyläthans (2–5%). Der Einfluß der Stellung des Substituenten scheint gering zu sein, wie ein Vergleich des *p*-Methoxy- mit dem *o*-Methoxyhexaphenyläthan (vorst. Ref.) zeigt (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 207–22. Januar 1923. [9/10. 1922.] Ann Arbor, Univ. of Michigan.) LINDENBAUM.

Alex. Mc Kenzie und Angus Campbell Richardson, Über die Eliminierung der Aminogruppe aus tertiären Aminoalkoholen. I. *d*-Phenylaminoessigsäure (I.) wird durch HNO<sub>2</sub> in *l*-Mandelsäure (II.) (MC KENZIE u. CLOUGH, Journ. Chem. Soc. London 95. 791; C. 1909. II. 23) und diese über ihren Ester mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in *l*-Triphenyläthylenglykol (III.) übergeführt (MC KENZIE u. WREN, Journ. Chem. Soc. London 97. 473; C. 1910. I. 1612):



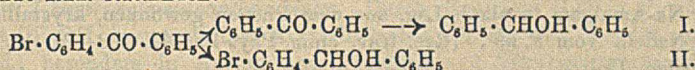
Obwohl III. stark rechtehend ist, ist es doch mit I zu bezeichnen, da beim Übergang von II. in III. keine Substitution am C-Atom stattfindet. *d*-Triphenyläthylenglykol ist aus *l*-Phenylchloroessigsäure und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhalten worden (MC KENZIE, DREW u. MARTIN, Journ. Chem. Soc. London 107. 26; C. 1915. I. 888). Es war nun von Interesse, I. in  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta,\beta$ -triphenyläthylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·OH (IV.), überzuführen, darin NH<sub>2</sub> durch OH zu ersetzen und zu untersuchen, welches der beiden opt.-akt. Triphenyläthylenglykole dabei entsteht. Zur Orientierung haben Vf. zunächst die *dl*-Phenylaminoessigsäure in den inakt. Aminoalkohol IV. verwandelt und leider feststellen müssen, daß die Einw. von HNO<sub>2</sub> auf diesen nicht zum *dl*-Triphenyläthylenglykol, sondern zu dem um 1 H<sub>2</sub>O ärmeren sog. Triphenylvinylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C(OH):C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, führt. Da die wohlbekannteren Bedingungen, unter denen letzterer aus dem Glykol hervorgeht (MC KENZIE u. WREN), hier nicht gegeben sind, so geht es auch nicht an, das



beiden isomeren Aminoalkohole, die sich von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Aminophenylpropionsäure ableiten, zeigen demnach ein sehr verschiedenes Verh. bei der Eliminierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. (Journ. Chem. Soc. London 123. 79–91. Jan. 1923. [24/11. 1922.] Dundee, Univ. of St. Andrews.)

LINDENBAUM.

P. J. Montagne, *Die Wirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone*. 7. Mitteilung. *Über die Wirkung alkoholischer KOH auf p-Oxy- und p-Äthoxybenzophenon und ihre m-Bromderivate*. (6. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 39. 350; C. 1921. I. 869.) Bei der Einw. von alkoh. KOH auf die Deriv. des Benzophenons können 2 Rkk. eintreten: 1. Red. der CO-Gruppe; 2. Ersatz des Br durch H. — 1. *Benzophenon* wird bei Siedehitze innerhalb von 2 Tagen zu *Benzhydrol* reduziert. *p-Äthoxybenzophenon* erfordert 6 Tage zur völligen Red. Der Eintritt eines Br in m-Stellung zur Äthoxylgruppe hebt die verzögernde Wrkg. derselben zum größten Teil auf. Führt man ein weiteres Br in m-Stellung zur Äthoxylgruppe ein, so wird die durch letztere bewirkte Verlangsamung der Red. völlig aufgehoben. Beim *4-Äthoxy-3-brombenzophenon* sind die Verhältnisse infolge beträchtlicher Verharzung nicht durchsichtig. Eine geringe Menge des Ausgangsmaterials wurde dabei zurückgewonnen. Die entsprechenden Oxyderiv. des Benzophenons wurden dagegen überhaupt nicht angegriffen. — 2. Der Ersatz des Br durch H findet nur solange statt, als die CO-Gruppe noch intakt ist. Beim *Brombenzophenon* können also folgende nebeneinander verlaufende Rkk. stattfinden:

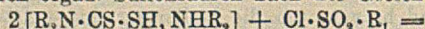


In diesem Falle tritt, wie früher gezeigt, die Rk. (I.) ganz in den Hintergrund. Bei der Einw. von alkoh. KOH auf *3,5-Dibrombenzophenon* findet dagegen eine reichliche Br-Abspaltung statt, und auch beim *4-Äthoxy-3,5-dibrombenzophenon* tritt Rk. (I.) noch genügend hervor, um die Isolierung des *4-Äthoxy-3-brombenzhydrols* zu gestatten. Man könnte daher diese Ergebnisse so erklären, daß die Äthoxylgruppe die Red. verlangsamt, so daß in Anbetracht der Einw. des 2. Br der Reaktionsverlauf zugunsten von (I.) verschoben wird. Demnach müßte beim *4-Oxy-3,5-dibrombenzophenon* die Rk. (I.) noch mehr in den Vordergrund treten. Das ist indessen nicht der Fall. Es ist weder Red. noch Br-Abspaltung zu konstatieren. Vf. schließt daraus, daß die Br Abspaltung nur dann eintreten kann, wenn gleichzeitig Red. stattfindet, u. daß bei der H-Aufnahme an der CO-Gruppe die Bindung des Br an den Benzolring derart gelockert wird, daß die Abspaltung desselben leicht erfolgt. Demnach führt die Rk. (I.) nicht über das Br-freie Keton, sondern sofort zum Br-freien Carbinol.

Experimenteller Teil. Bei der Bromierung des *4-Oxybenzophenons* in Eg. entsteht auch bei einem Überschuß von Br nur *4-Oxy-3-brombenzophenon*. Erst auf Zusatz von W. tritt das 2. Br ein. — *4-Oxy-3-brombenzophenon* aus der entsprechenden Äthoxyverb. durch Verseifung mit Eg. und HBr (D. 1,49) erst aus A., dann aus Toluol umgel. schm. es bei  $171^\circ$ . — *4-Äthoxy-3-brombenzophenon* wurde einerseits durch Behandlung des *4-Oxy-3-brombenzophenons* mit Jodäthyl, andererseits durch Bromierung des *p-Äthoxybenzophenons* in Eg. dargestellt. Auch in diesem Falle tritt nur ein Br in den Benzolkern ein. Aus Bzl. u. PAe. Krystalle vom F.  $102,25^\circ$ . Rechtwinklige Tafeln mit rhombisch-bipyramidaler Symmetrie.  $a : b : c = 0,7935 : 1 : 0,2691$ . Spaltbarkeit nach  $\{001\}$ . Die Doppelbrechung ist schwach. — *4-Äthoxy-3-brombenzhydrol*, aus PAe. Krystalle vom F.  $85^\circ$ . — *4-Äthoxy-3,5-brombenzophenon*, aus A. oder PAe. Krystalle vom F.  $83,5^\circ$ . Krystallograph. Unters. Monoklin-prismat. Symmetrie.  $a : b : c = 1,0901 : 1 : 0,8561$ .  $\beta = 59^\circ 41'$ . — *4-Äthoxy-3,5-dibrombenzhydrol*, aus PAe. kleine Nadeln vom F.  $81,75^\circ$ . Bei der Einw. von alkoh. KOH auf *4-Äthoxy-3,5-dibrombenzophenon* bildet sich neben der

vorstehenden Verb. noch *4-Äthoxy-3-brombenzhydrol* vom F. 85° und *4-Oxy-3,5-dibrombenzophenon*. — *4-Äthoxy-3'-brombenzophenon* wurde aus Brombenzoylchlorid und Phenetol in CS<sub>2</sub> in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> bereitet. Ausbeute ca. 80%. Aus A. Krystalle vom F. 79,5°, Kp<sub>11</sub> 232°. Durch Red. mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. geht es in *4-Äthoxybenzhydrol* vom F. 40,75° über. Durch Einw. alkoh. KOH auf das Keton bildet sich *4-Äthoxy-3'-brombenzhydrol*, aus PAe. Nadeln vom F. 43°. — *4-Amino-3,5-dibrombenzophenon* wurde aus *4-Aminobenzophenon* durch Bromierung in Eg. dargestellt. Ausbeute 95%. F. 147,25° (vgl. dazu CLARKE u. ESSELEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1135; C. 1911. II. 1033). Aus den Mutterlaugen dieser Verb. geringe Menge rotbrauner Krystalle vom F. ca. 156°. — Aus dem Aminoketon durch HNO<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. *3,5-Dibrombenzophenon* neben *4-Oxy-3,5-dibrombenzophenon* vom F. 153,5° Trennung beider Verb. durch NaOH und abwechselnde Dest. im Vakuum u. Krystallisation aus A. Die 1. Verb. hat Kp<sub>18</sub> 232° u. F. 75°, aus A.; Ausbeute 80–85%. — *3,5-Dibrombenzhydrol*, aus PAe. Krystalle vom F. 75,5°; wird von alkoh. KOH nicht angegriffen. — *4-Äthoxybenzoesäure*, durch Behandlung von *4-oxybenzoesaurem Äthyl* mit Jodäthyl in alkoh. KOH. Ausbeute 88%, F. 198,5°. Aus dem Chlorid dieser Säure und Phenetol mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> entsteht *4,4'-Diäthoxybenzophenon* vom F. 232° u. Kp<sub>15</sub> 258°. Von alkoh. KOH wird diese Verb. nur sehr langsam reduziert. Nach 6-tägigem Kochen waren noch große Mengen Ausgangsmaterial vorhanden. — *4,4'-Diäthoxybenzhydrol*, auch durch Red. mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. aus dem Phenon gewonnen, krystallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 59°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 703–21. 15/11. [1/9.] 1922. Leyden, Univ.) OHLE.

**Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser, Zur Kenntnis der Sulfinsäuren.** (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2743; C. 1909. II. 902.) Dithiocarbaminsäure Salze reagieren mit Chloriden organ. Sulfonsäuren nach der Gleichung:



indem das Chlorid einer organ. Sulfonsäure einfach oxydierend unter B. der der Sulfonsäure entsprechenden Sulfinsäure wirkt. — Die bisher nicht gelungene Amidbildung der Sulfinsäuren (vgl. KNOEVENAGEL u. POLACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3223; C. 1908. II. 1681. HILDITCH u. SMILES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4113; C. 1909. I. 277) geht vollkommen n. vor sich, wenn man vorsichtig in einem indifferenten Lösungsmittel arbeitet, nur sind die Verb. zersetzlicher als die Amide der Carbonsäuren.

*Tetramethylthiuramdisulfid*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N · CS · S · S · CS · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, B. aus 4 Mol. Dimethylamin, 2 Mol. CS<sub>2</sub> in der 15-fachen Menge Ä. + 1 Mol. Benzolsulfochlorid bei 0°, F. 150–154°. Daneben entsteht anscheinend *N-Dimethylbenzolsulfamid*, schm. unscharf unterhalb 100° u. *Benzolsulfinsäure*. — *Dipiperidylthiuramdisulfid*, C<sub>12</sub>O<sub>20</sub>N<sub>7</sub>S<sub>4</sub> = (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>N · CS · S · S · CS · N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), B. aus Piperidin, CS<sub>2</sub> u. Benzolsulfochlorid, aus Chlf.-A., F. 128°, neben Benzolsulfinsäure. — Piperidin, CS<sub>2</sub> u. p-Toluolsulfochlorid *p-Toluolsulfinsäure* und das Thiuramdisulfid. — Piperidin, CS<sub>2</sub> und β-Tetralylsulfochlorid gibt das Thiuramdisulfid, *Tetralin-β-sulfonsäurepiperidid*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS = C<sub>14</sub>H<sub>11</sub> · SO<sub>2</sub> · N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), F. 98–100°, u. *Tetralin-β-sulfinsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S, wl. in W., Nadelchen aus Soda + HCl, F. 87–88°. — Aus Tetralin u. SO<sub>2</sub> in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> resultiert ein Gemisch isomerer Verb.

Das Chlorid der *Benzolsulfinsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OClS, Kp<sub>3–4</sub> 85–90°, gibt mit 2 Mol. Anilin in der 5-fachen Menge Ä. bei 0° *Benzolsulfinsäureanilid*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · SO · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus A. + W., F. 112–114°. Wird beim Kochen mit Säuren tiefgreifend zers., durch kurzes Erwärmen mit alkoh.-wss. Alkali oder durch längeres Stehenlassen in der Kälte in Benzolsulfinsäure und Anilin gespalten. Gibt beim Zusammenschmelzen mit PCI<sub>5</sub> momentan tiefe Blaufärbung u. Zers. — *Benzolsulfinsäure*



*säurepiperidid*,  $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot SO \cdot N(C_6H_{10})$ , viel leichter l. in Ä., aus A.-W., sintert bei  $80^\circ$ , F.  $83^\circ$ ; mit  $PCl_5$  in Chlf. energ. Rk. unter tiefer Gelbfärbung. — *Benzolsulfinsäuredimethylamid*,  $C_8H_{11}ONS = C_6H_5 \cdot SO \cdot N(CH_3)_2$ , sl. in Ä., Kp.  $_{-3} 90^\circ$ , l. in verd. Säuren. — *Benzolsulfinsäureamid*,  $C_6H_7ONS = C_6H_5 \cdot SO \cdot NH_2$ , B. aus Benzolsulfinsäurechlorid und äth.  $NH_3$ , swl. in Ä., etwas l. in W., aus verd. A., F.  $121^\circ$ . — *Toluol-p-sulfinsäurechlorid*,  $C_7H_7O_2ClS$ , Kp.  $115-120^\circ$ , gibt wie oben *Toluol-p-sulfinsäureamid*,  $C_{10}H_9ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot NH_2$ , F.  $138^\circ$ . Verhält sich beim Verseifen wie die methylfreie Verb. — *Toluol-p-sulfinsäureamid*,  $C_7H_9ONS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot NH_2$ , Nadeln, erweicht bei  $117^\circ$ , F.  $120^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 549–53. 7/2. [3/1.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

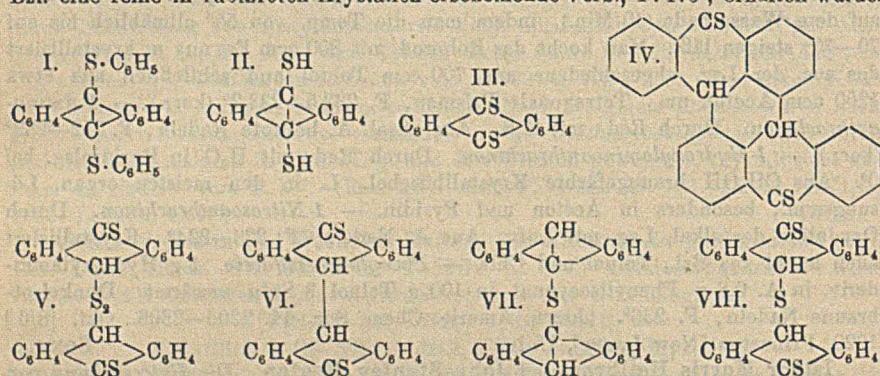
Walter H. Beisler und L. W. Jones, *Eine Untersuchung über 1-Hydroxylaminoanthrachinon und einige seiner Derivate*. Vff. stellen reines 1-Nitroanthrachinon und daraus 1-Hydroxylamino- und 1-Aminoanthrachinon dar.

Experimentelles. 1-Nitroanthrachinon. Man erwärmt eine Suspension von 35 g fein gepulvertem Anthrachinon in 280 g rauchender  $HNO_3$  (D. 1,6) vorsichtig auf dem Wasserbade (40 Min.), indem man die Temp. von  $55^\circ$  allmählich bis auf  $70-75^\circ$  steigen läßt. Man kocht das Rohprod. mit 800 ccm Eg. aus u. krystallisiert das aus der Lsg. abgeschiedene aus 700 ccm Toluol und schließlich aus etwa 1200 ccm Aceton um. Tetragonale Prismen, F.  $232,5-233,2^\circ$  (korr.). — 1-Aminoanthrachinon. Durch Red. mit  $K_2S$ . Aus absol. A. hellrote Nadeln, F.  $252-253^\circ$  (korr.). — 1-Hydroxylaminoanthrachinon. Durch Red. mit  $H_2O$  in Pyridinlsg. bei  $0^\circ$ . Aus  $CH_3OH$  braungefärbte Krystallbüschel. L. in den meisten organ. Lösungsm., besonders in Aceton und Pyridin. — 1-Nitrosoanthrachinon. Durch Oxydation der alkal. Lsg. mit Luft. Aus A. Nadeln, F.  $223-224^\circ$ . Krystallisiert auch leicht aus Bzl., Toluol und Chlf. — *Phenylharnstoffderiv.* 1 g Hydroxylaminderiv. in A. 0,8 g Phenylisocyanat in 100 g Toluol 3 Stdn. erwärmt. Dunkelrotbraune Nadeln, F.  $236^\circ$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2296–2306. Okt. [8/6.] 1922. Princeton [New Jersey], Univ.) SONN.

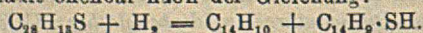
Isidor Morris Hellbron und John Stanley Heaton, *Die Untersuchung von meso-Thioanthracenderivaten. I. Beobachtungen über die Darstellung von Dithioanthrachinon, Dithiodianthron und zugehörigen Derivaten*. Um zu bisher wenig erforschten meso-Thioanthracenderiv. zu gelangen, ließen Vff. zunächst auf 9,10-Dichlor-, bezw. -dibromanthracen  $Na_2S$  und  $NaSH$  in üblicher Weise einwirken, aber ohne Erfolg. Daß jedoch die beiden Halogenatome durch S ersetzbar sind, zeigte die Darst. von meso-Dithioanthrachinyldiphenyläther (I) aus 9,10-Dibromanthracen u.  $C_6H_5SH$  (+ Piperidin) in Bzl. unter Druck. Vff. haben sodann nach einem von VORLÄNDER und MITTAG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3453; C. 1913. II. 2127) in einer anderen Körperklasse angewandten Verf. alkoh.  $C_2H_5ONa$ , mit  $H_2S$  gesätt., unter Druck mit 9,10-Dichloranthracen reagieren lassen. Es fand auch ein lebhafter Umsatz statt, aber ein S-haltiges Prod. konnte nur in ganz geringer Menge isoliert werden, im wesentlichen waren Anthranol, bezw. Anthron und Dianthron entstanden. Trotzdem vermuten Vff., daß das erste Prod. der Einw. meso-Dithioanthracen (II) ist, das aber bei der rigorosen Druckerhitzung und wahrscheinlich durch bei Anwendung von A. nie ganz auszuschließendes W. weiterer Umwandlung unterliegt. Als demgemäß der A. durch Amylalkohol ersetzt und die Rk. unter Atmosphärendruck vorgenommen wurde, war der Erfolg bedeutend besser, und es konnte eine Anzahl von meso-Thioanthracenderiv. isoliert werden.

Versuche. meso-Dithioanthrachinyldiphenyläther,  $C_{26}H_{18}S_2$  (I). Aus 20 g 9,10-Dibromanthracen, 25 g  $C_6H_5SH$ , 40 g Piperidin, 1 l Bzl. ( $180^\circ$ , 6 Stdn.). Aus dem Filtrat wird Bzl. abdest., der Rückstand aus Chlf. umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln, F.  $212^\circ$ . Wird von sd. Alkali oder konz.  $HCl$  nicht angegriffen. Gibt mit w.  $HNO_3$  Anthrachinon. — Bezüglich der Einw. von alkoh.  $NaSH$  auf 9,10-Dichlor-

anthracen, die nicht zu geschwefelten Verb. führte, sei auf das Original verwiesen. — In amyalkoh. Lsg. wurde wie folgt gearbeitet: Eine Lsg. von 5,5 g Na in 1,5 l Amylalkohol wird mit  $H_2S$  gesätt, 40 g 9,10-Dibromanthracen zugefügt, noch  $\frac{1}{2}$  Stde.  $H_2S$  eingeleitet, darauf unter Rückfluß ca. 12 Stdn. gekocht, von Zeit zu Zeit wieder  $H_2S$  durchgeleitet, bis die Farbe der Lsg. hellrot geworden ist — *Dithioheptacyclen*,  $C_{28}H_{18}S_2$  (IV.). Scheidet sich im Laufe des Prozesses aus, wird mit W. und Eg. gewaschen, mit Bzl. ausgekocht und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle, F. 320°, unl. in den üblichen Lösungsm. Die Verb. ist offenbar durch Verschmelzung zweier Moleküle unter Abspaltung von  $2HBr$  u. gleichzeitigem Ersatz von Br durch SH entstanden u. entspricht dem von LIEBERMANN u. LINDENBAUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1799; C. 1905. I. 1648) dargestellten Tetraphenylheptacyclen. — Die in der Mutterlauge von IV. enthaltenen u. isolierbaren Verb. wechselten bei den verschiedenen Vers. — *Dithioanthrachinon* (III.). Beim ersten Vers. schied die kalte amyalkoh. Lsg. rote Krystalle aus, aus denen durch Bzl. eine reine in rubinroten Krystallen erscheinende Verb., F. 176°, erhalten wurde.



ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Aceton, Essigäther. Vff. sehen sie als III. an, da sie bei der Oxydation mit verd.  $HNO_3$  Anthrachinon liefert. Zers. sich an der Luft unter Entw. von  $SO_2$ , konnte daher nicht analysiert werden. Nach 14-tägigem Stehen an der Luft lieferte sie eine Verb., F. 207°, die auch bei dem Vers. in A. (vgl. oben) erhalten worden war. Verb. III. wurde übrigens nie wieder gewonnen. — *Bisthioanthrondisulfid*,  $C_{28}H_{18}S_4$  (V.). In den meisten Fällen wurde aus der amyalkoh. Lsg. zunächst ein Gemisch roter und gelber Krystalle erhalten, aus dem durch Bzl. Verb. V. abgeschieden werden konnte. Goldgelbe Nadeln aus Chlf., F. 194°, zl. in Bzl., Chlf., fast unl. in A., Aceton, unl. in wss., l. in alkoh. KOH (als tautomeres Dithiodianthronderiv.). — *Dithiodianthron*,  $C_{28}H_{18}S_2$  (VI.). Wird durch Konzentrieren der amyalkoh. Mutterlauge von V. erhalten. Dunkelrote Prismen aus Bzl., F. 202°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Essigäther, unl. in wss., l. in w. alkoh. KOH. Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  Anthrachinon, mit  $H_2O$  *Dianthron*. — *Dianthranylsulfid*,  $C_{28}H_{18}S$  (VII.). Wurde in einem Fall an Stelle von VI. erhalten. Hellrote Krystalle aus Xylol, F. 174–176°. Wird die Verb. mit Zinkstaub in sd. Eg. reduziert, so geht sie unter Entw. von  $H_2S$  in einen in Alkali l. und einen darin unl. Körper über, letzterer ist *Anthracen*, als Pikrat identifizierbar. Die Rk. verläuft offenbar nach der Gleichung:



*Bisthioanthrondisulfid*,  $C_{28}H_{18}S_4$  (VIII.). Bei einigen Vers., bei denen die amyalkoh. Lsg. nicht hellrot, sondern dunkel gefärbt und weniger IV. erhalten wurde, schied die Mutterlauge beim Erkalten ein Krystallgemisch aus, das durch Bzl. in unverändertes Dibromanthracen und Verb. VIII. getrennt werden konnte. Letztere

bildet gelbbraune Krystalle, F. 185°, zl. in Bzl., Chlf., wl. in A., Aceton, Essigäther. (Journ. Chem. Soc. London 123, 173–85. Jan. 1923. [29/11. 1922.] Liverpool, Univ.)

LINDENBAUM.

**Gladys Farnell**, *Über die Nitrierung von 3-Chloracenaphthen*. Vf. hat zwei Nitroverb. erhalten, er konnte nur von einer die Konst. beweisen, sie ist *3-Chlor-4-nitroacenaphthen*. — Zu einer Lsg. von 20 g 3-Chloracenaphthen (dargestellt nach CROMPTON und WALKER, Journ. Chem. Soc. London 101. 958; C. 1912. II. 827) in wenig Eg. werden 4,4 ccm HNO<sub>3</sub>, D. 1,5, gesetzt, möglichst ohne Steigerung der Temp. Es scheiden sich hellgelbe Nadeln u. kugelige Aggregate aus, die sich durch öftere Krystallisation aus A. trennen lassen, FF. 160–166° u. 136–138°. Ausbeute an der letzteren Verb. 10%. Ist, wie unten bewiesen, *3-Chlor-4-nitroacenaphthen*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl. — Red. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zu *3-Chlor-4-aminoacenaphthen*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NCl, Nadeln, F. 145° aus W. Die Lsgg. werden von FeCl<sub>3</sub> blau gefärbt, HNO<sub>2</sub> gibt einen grünen Nd., ganz wie 3(4)-Aminoacenaphthen (vgl. GRAEBE, LIEBIGS Ann. 327. 81; C. 1903. I. 1227). Dieses wird in der Tat erhalten, wenn das Chlornitroacenaphthen mit H (+ Pt) reduziert wird, F. 107°. Das ist beweisend für die Konst. der Chlornitroverb. — Die entsprechende *Chlornitronaphthalsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl, wird durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> als gelbes Pulver erhalten, welches beim Umkrystallisieren aus Eg. in das *Anhydrid*, C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NCl, übergeht, hellgelbe Blättchen. — Die andere Nitroverb., F. 160–166°, ist auch ein Mononitrochloracenaphthen oder vielleicht noch ein Gemisch mehrerer. (Journ. Chem. Soc. London 123. 60–61. Jan. 1923. [6/11. 1922.] Regent's Park, Bedford College.)

LINDENBAUM.

**Masaji Tomita**, *Synthese der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxybuttersäure*. Mit Hinblick auf die Möglichkeit, daß im *Carnitin* eine  $\beta$ -Oxytrimethylaminobuttersäure vorliegt, synthetisierte Vf. die  $\beta$ -Oxy- $\delta$ -aminobuttersäure, ausgehend von Chloroxypropylphthalimid Cl·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·N(CO)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, welches über das Cyanderiv. NC·CH<sub>2</sub>CH(OH)·CH<sub>2</sub>·N(CO)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxybuttersäure NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)CH<sub>2</sub>COOH übergeführt wird, die beim Erhitzen in das Oxy pyrrolidon

$$\text{NH} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \\ \text{CO} - \text{CH}_2 \end{cases}$$

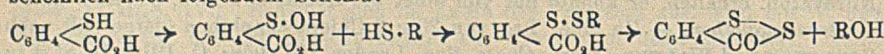
übergeht. Durch erschöpfende Methylierung entsteht aus der  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxybuttersäure das Betain.

*1-Cyan-2-oxypropyl-3-phthalimid*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B. beim Erhitzen von 64 g Chloroxypropylphthalimid in 300 ccm A. mit 30 g KCN in 100 ccm W. Man versetzt mit HCl, konz. im Vakuum und erschöpft den Rückstand mit absol. A. Aus der konz. alkoh. Lsg. krystallisieren 30 g. Ausbeute 49%, F. 132°, ll. in A., weniger l. in Bzl., fast unl. in W. —  $\gamma$ -Amino- $\beta$ -oxybuttersäure, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>, man erwärmt 40 g Cyanoxypropylphthalimid mit 40 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, erhitzt die Lsg. mit 80 ccm W. und kocht 3 Stdn. Nach dem Erkalten trennt man von der ausgeschiedenen Phthalsäure, kocht mit BaCO<sub>3</sub> bis zum Verjagen des NH<sub>3</sub>, entfernt das gel. Ba und konz. Ausbeute 12 g, ll. in W., wl. in A., CH<sub>2</sub>OH, Ä., Chlf. und Essigester. Geschmacklos, aus wss. A. F. 214°, Biuretrk. positiv. — Das Cu-Salz (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>Cu, entsteht beim Kochen mit CuO. Blaue Krystalle. — *Oxy pyrrolidon*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. B. beim Erhitzen der Aminobuttersäure bei 215°. Aus Essigester F. 118°. Nach der erschöpfenden Methylierung mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH + KOH und Entfernung des J mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man mit konz. AuCl<sub>3</sub>-Lsg. ein *Betainchloraurat*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, HCl, AuCl<sub>3</sub>, citronengelbe Nadeln aus W. F. 180–182°. Carnitinchlorhydrat schm. etwa 30° niedriger. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 253–58. 11/1. 1923. [20/10. 1922.] Japan.)

GUGGENHEIM.

**Mary Mc Kibben** und **Ernest Wilson Mc Clelland**, *Über Darstellung und Reaktionen des 2-Dithiobenzoyls*. Das 2-Dithiobenzoyl ist aus Thioalicylsäure durch Einw. sowohl von H<sub>2</sub>S wie von Thioglykolsäure mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten worden

(SMILES und MC CLELLAND, Journ. Chem. Soc. London 121. 86; C. 1922. III. 357). Vf. fanden nun, daß man  $H_2S$  auch durch Äthylmercaptan oder Thioessigsäure ersetzen kann, woraus folgt, daß die B. von 2-Dithiobenzoyl aus Thioalicylsäure und aliphat. Mercaptanen eine allgemeingültige Rk. ist. Der Vorgang verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

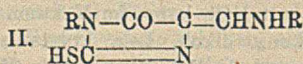
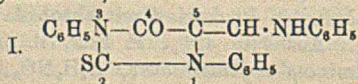


2-Dithiobenzoyl reagiert mit Anilin oder  $C_6H_5ONa$  unter Sprengung des Dithiorings, wobei ein S als  $H_2S$  abspaltet (l. c.). Letzteres ist wesentlich dabei, denn Dimethylanilin, Pyridin oder Chinolin, die kein verfügbares H-Atom besitzen, sind ohne Wrkg.  $NH_3$  dagegen spaltet ein S-Atom heraus unter B. von 2-Thio-benzimid:  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} S \\ CO \end{array} \right\rangle S + 3NH_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} S \\ CO \end{array} \right\rangle NH + (NH_4)_2S$ . Dieses liefert bei der Oxydation Saccharin.

Versuche. 2-Dithiobenzoyl,  $C_7H_7OS_2$ . 1. Aus 1 g  $C_6H_5SH$  in 5 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 1 g Thioalicylsäure in 10 ccm konz.  $H_2SO_4$  (50°, 2½ Stdn.). Darauf wird auf Eis gegossen, mit Dampf dest. und das Destillat aus A. umkrystallisiert. — 2. Aus 5 g Thioalicylsäure in 50 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 5 g Thioessigsäure wie unter 1. — 2-Thiobenzimid,  $C_7H_7ONS$ . In eine alkoh. Lsg. von 2-Dithiobenzoyl wird 2 Stdn. trockenes  $NH_3$  geleitet und die Lsg. nach teilweisem Verdunsten mit W. gefällt. Darauf wird mit etwas 50%ig. NaOH erwärmt und filtriert. Das ausgeschiedene Na-Salz wird mit HCl zers. Nadeln aus verd. A., F. 158°, ll. in h. W. und den meisten organ. Lösungsmm. Wird von alkoh.  $FeCl_3$  purpurrot gefärbt, beim Verd. mit W. fällt neben unverändertem Imid ein blaues Pulver aus. — Saccharin,  $C_7H_5O_3NS$ . 2-Thiobenzimid wird mit überschüssigem  $KMnO_4$  in W. einige Stdn. gekocht, dann wird A. zugesetzt, vom  $MnO_2$  abfiltriert, eingedampft und mit HCl gefällt. Krystallin. Prod., F. 227°, mit allen Eigenschaften des Saccharins. (Journ. Chem. Soc. London 123. 170—73. Jan. 1923. [30/11. 1922.] Belfast, Queen's Univ.)

LINDENBAUM.

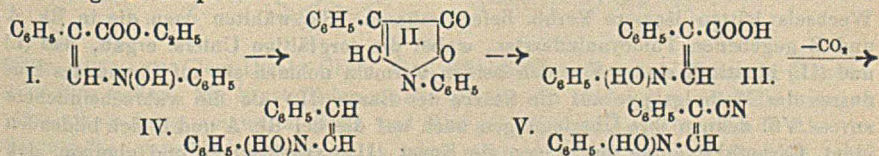
F. B. Dains, Ruth Thompson und W. F. Asendorf, Die Reaktionen der Formamidine. X. Thioimidazolone. (IX. vgl. DAINS und LONG, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1200; C. 1921. III. 411.) 2-Thio-4-imidazolone, sowie seine Mono- und Disubstitutionsprodd. reagieren mit Formamidinen unter B. von 5-R-aminomethylenderiv., z. B. I.



Experimentelles. 1,3-Diphenyl-2-thio-5-anilinomethylen-4-imidazolone,  $C_{22}H_{17}ON_2S$  (I). Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Imidazolone u. Diphenylformamin 20 Min. auf 135—140°. Aus h. A., F. 175°; wl. in organ. Lösungsmm. — 1-Phenyl-3-p-tolyl-2-thio-5-anilinomethylen-4-imidazolone,  $C_{20}H_{15}ON_2S$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 197—198°. — Monosubstituierte Imidazolone, Derivv. von 3-Aryl-2-thio-R-aminomethylen-4-imidazolone (vgl. II.). 3-Phenyl-5-anilino-verb.,  $C_{18}H_{13}ON_2S$ . Gelbe Nadeln, F. 252°. — 3-p-Tolyl-5-anilino-verb.,  $C_{17}H_{11}ON_2S$ . Gelbe Tafeln, F. 250°. — 3-o-Tolyl-5-anilino-verb. Gelbe Krystalle, F. 215°. — 3-m-Tolyl-5-anilino-verb. F. 207—208°. — 3-p-Chlorphenylanilino-verb. Lichtbraune Krystalle, F. 274—276°. — 3-p-Äthoxyphenyl-5-anilino-verb.,  $C_{18}H_{17}O_2N_2S$ . Hellgelbe Krystalle, F. 227°. — 3-Phenyl-5-p-bromphenylanilino-verb.,  $C_{16}H_{12}ON_2SBr$ . Bei 200 bis 220°. Rötlichbraune Krystalle, F. 190°. — 3-Phenyl-5-α-naphthylino-verb.,  $C_{20}H_{15}ON_2S$ . F. 160°. — 3-m-Tolyl-2-thio-4-imidazolone,  $C_{14}H_{11}ON_2S$ . B. durch Erhitzen (3 Stdn.) auf 100° von 10 g m-Tolylisothiocyanat, 5,5 g Glykokoll, 8 g NaOH, 10 ccm W. u. 25 ccm A. Aus A. gelbe Nadeln, F. 167°. — 3-p-Chlorphenyl-2-thio-

4-imidazol,  $C_6H_7ON_2ClS$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 234,5°. — *Thioäther* (vgl. II.). B. durch Behandlung der alkoh. Lsg. des Imidazolons mit  $NaOC_2H_5$  u. Alkyljodid. — 3-Phenyl-2-methylthioverb.,  $C_{17}H_{15}ON_2S$ , F. 173°. — 3-Phenyl-2-äthylthioverb.,  $C_{18}H_{17}ON_2S$ , F. 164,5°. — 3-Phenyl-2-n-butylthioverb.,  $C_{20}H_{21}ON_2S$ . Gelbe Nadeln, F. 124°. — 3-Phenyl-2-allylthioverb.,  $C_{17}H_{17}ON_2S$ . Grünlichgelbe Krystalle, F. 218°. — 3-Phenyl-2-benzylthioverb.,  $C_{23}H_{19}ON_2S$ . Man schüttelt das Imidazol in 20%ig. KOH-Lsg. mit Benzylchlorid. Gelbe Nadeln, F. 145°. — 3-o-Tolyl-2-benzylthioverb.,  $C_{24}H_{21}ON_2S$ , F. 148°. — 3-m-Tolyl-2-benzylthioverb., F. 154°. — 3-p-Äthoxyphenyl-2-benzylthioverb.,  $C_{25}H_{23}ON_2S$ . Gelbe Nadeln, F. 170°. — 1-Benzyl-2-thio-3-phenyl-4-imidazol,  $C_{15}H_{12}O_2N_2S$ . Man erhitzt Phenylsenföf und Hippursäure  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf 150°. — Aus A. Nadeln, F. 177—179°. — m-Tolylverb.,  $C_{17}H_{14}O_2N_2S$ , F. 197°. — 1-Benzoyl-2-thio-3-p-äthoxyphenyl-4-imidazol,  $C_{18}H_{16}O_2N_2S$ . Grünlich gefärbte Krystalle, F. 168°. — 1-Benzoyl-2-thio-3-phenyl-5-anilinomethylen-4-imidazol,  $C_{23}H_{17}O_2N_2S$ . Nadeln, F. 184—186°. — 3-m-Tolylverb.,  $C_{24}H_{19}O_2N_2S$ , F. 187°. — 1-Benzoyl-2-thio-5-anilinomethylen-4-imidazol,  $C_{16}H_{13}O_2N_2S$ . Aus A. rote Nadeln, F. 164—165°. — 2-Benzylthioäther,  $C_{24}H_{19}O_2N_2S$ . Gelbe Nadeln, F. 165°. — 2-Thio-5-anilinmethylen-4-imidazol,  $C_{19}H_{15}ON_2S$ . Aus A. tiefrote Krystalle, F. 264°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2310—15. Okt. [27/6.] 1922. Lawrence [Kansas], Univ.) SONN.

H. Rupe und J. Grünholz, Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. V. Oxymethylenphenyllessigsäureester und Oxymethylenbenzylcyanid und Phenylhydroxylamin. (IV. vgl. RUPE und DIEHL, Helv. chim. Acta 5. 906; C. 1923. I. 589.)  $\alpha$ -Oxymethylenphenyllessigsäureester und Phenylhydroxylamin bilden ein unbeständiges Kondensationsprod. I., das sofort unter Abspaltung von A. übergeht in ein Diphenylisoxazol (II.). Dieses wird durch konz. KOH unter Ringspaltung umgewandelt zu trans- $\beta$ -Phenylhydroxylaminmethylenphenyllessigsäure (III.), woraus ein zu I. isomerer Ester zu erhalten ist, der sich nicht wieder in das Isoxazol (II.) überführen läßt; es hat also unter dem Einflusse von KOH eine Umlagerung der cis-(I.) in die trans-Verb. (III.) stattgefunden. Auch Säure III. ist nicht in das Isoxazol überführbar. Beim Erhitzen über den F. geht sie über in  $\beta$ -Styryl- $\beta$ -phenylhydroxylamin (IV.), das bereits früher von RUPE und WITWER (Helv. chim. Acta 5. 206; C. 1922. I. 1140) auf anderem Wege erhalten wurde. Das von Vf. dargestellte Kondensationsprod. von Oxymethylenbenzylcyanid und Phenylhydroxylamin (V.) ließ sich nicht oder nur sehr schwierig zur entsprechenden Säure verseifen.

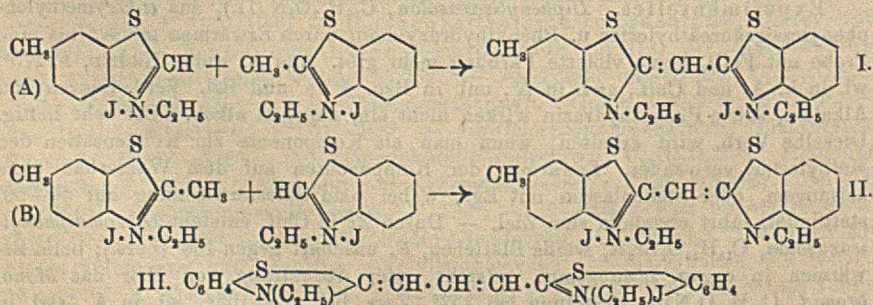


Experimentelles. Diphenylisoxazol,  $C_{15}H_{11}O_2N$  (II.), aus  $\alpha$ -Oxymethylenphenyllessigsäureäthylester u. Phenylhydroxylamin durch Erwärmen mit A., bis eine Probe mit  $FeCl_3$  keine violette Färbung mehr gibt. Aus A. weiße Nadeln, F. 175°, wl. in k. A. und Chlf., swl. in Ä., unl. in Bzn., PAe. und Bzl. Verd. Säuren und Alkalien, sowie Phenylhydrazin wirken nicht ein, dagegen alkob. KOH sehr heftig. Dieselbe Verb. wird erhalten, wenn man als Komponente zur Kondensation den Methyl ester verwendet. Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbad ohne Lösungsm. oder Stehenlassen mit Eg., wobei bald Selbsterwärmung auf 40—50° stattfindet, führt ebenfalls zum Ziel. — Durch Br in Chlf. entsteht Dibromdiphenylisoxazol,  $C_{15}H_{11}O_2Br_2N$ , weiße Blättchen, F. unscharf gegen 180° (Zers.); beim Erwärmen in organ. Lösungsm. entsteht unter Abspaltung von HBr das Monobromid,  $C_{15}H_{10}O_2NBr$ ; Bräunung bei 157°, Zers. bei 164—166°, wl. in A., swl. in

Ä. und Bzn., ll. in h. Bzl. u. Chlf. — *trans-β-Phenylhydroxylamin* *o*-methylphenyl-essigsäure,  $C_{13}H_{13}O_3N$  (III.), durch Versetzen einer 50%ig. alkoh. Lsg. von II. mit gepulvertem KOH, ll. in A., l. in Ä. und Chlf., wl. in Bzn. und PAe., swl. in Bzl. F. 135°. Ag-Salz,  $C_{13}H_{13}O_3Na$ , grau, lichtbeständig. — *Äthylester*,  $C_{17}H_{17}O_2N$ , aus A. weiße Blättchen, F. 75°. Entsteht auch durch Spaltung von II. bei Anwendung unverd. A. Kann durch Kochen mit 20%ig. KOH ohne Zers. verseift werden. Durch stärkere Alkalien entsteht unter Verseifung u. Abspaltung von  $CO_2$  *β-Styryl-β-phenylhydroxylamin*,  $C_{14}H_{13}ON$  (IV.), das auch aus Säure III. durch Erhitzen auf 160° entsteht; aus A. Nadeln, F. 120°, ll. in A., Chlf. und Ä., l. in PAe., Bzn. u. Bzl., unl. in Alkalien, keine Oxydation durch Cupriacetatlg., teilweise keine Einw. durch  $SOCl_2$ , teilweise Verharzung. *Dibromid*,  $C_{14}H_{13}ONBr_2$ , aus Chlf. mit Ä. gefällt, weiße Nadeln, F. 125°. *Monobromid*,  $C_{14}H_{13}ONBr$ , aus vorigem durch Kochen in Ä. oder Bzl. unter Entw. von HBr, aus Eg. oder A. farblose Nadeln, F. 179 bis 180°, geht beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam über in IV. — *α-Cyanstyrylphenylhydroxylamin*,  $C_{15}H_{13}ON_2$  (V.), aus Oxymethylenbenzylcyanid in Eg. + Phenylhydroxylamin, aus A. goldgelbe Nadeln, F. 155°, ll. in Ä., A. und Chlf., l. in Bzn. und Bzl., unl. in Alkalien, durch Cupriacetat nicht oxydierbar. Verreiben der Komponenten ohne Lösungsm. und Eiskühlung führt unter heftiger Rk. zu Verkohlen. — *Anilidomethylenbenzylcyanid*,  $C_{15}H_{13}N_2$ , aus Oxymethylenbenzylcyanid + Anilin, aus A. weiße Nadeln, F. 156°. — *Phenylhydrasidomethylenbenzylcyanid*,  $C_{16}H_{15}N_3$ , aus A. weiße Nadeln, F. 155–156°. — *Methylenbenzylcyanid-p-aminophenol*,  $C_{16}H_{15}ON_2$ , graugrüne Nadeln, F. 150°, ll. in A. und Chlf., wl. in A. und Bzn., unl. in Bzl.; alkal. Lsg. orangefarbig, aus konz. Lsgg. B. des gelb gefärbten K- oder Na-Salzes. Cu-Salz,  $(C_{16}H_{15}ON_2)_2Cu$ , aus alkoh. Lsg. des Phenols durch Schütteln mit wss.-alkoh. Cupriacetatlg., dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver. (Helv. chim. Acta 6. 102–10. 1/2. 1923. [15/12. 1922.] Basel, Anstalt f. organ. Chemie.)

HABERLAND.

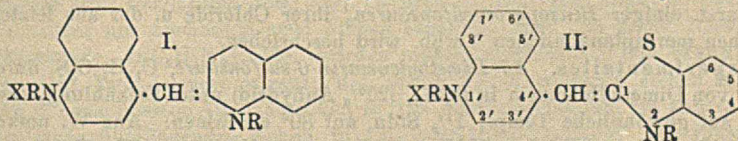
**William Hobson Mills und Walter Theodore Karl Braunscholtz**, *Die Cyaninfarbstoffe*. Teil V. *Die virtuelle Tautomerie der Thiocyanine*. (IV. vgl. MILLS, Journ. Chem. Soc. London 121. 455; C. 1922. III. 1227.) Als Beweis für die *virtuelle Tautomerie von Cyaninfarbstoffen*, welche strukturtheoret. Annahme durch Versuchsergebnisse von MILLS und WISHART (Journ. Chem. Soc. London 117. 579; C. 1920. III. 413) nahegelegt wird, gelingt es Vf., ident. Cyaninfarbstoffe in 2 Prozessen zu erhalten, die bei Abwesenheit eines solchen intramolekularen Wechsels hätten isomere Verb. liefern müssen. Sie wählten dazu die in Rk. A und B gegebenen Thiocyaninderstst., wobei die sorgfältige Unters. ergab, daß (I.) und (II.) identisch sind. Von den beiden Formeln nehmen sie auf Grund des Einflusses der Methylgruppe auf die Stärke der Basen (II.) als die wahrscheinlichere an. — Vf. dehnen ihre Überlegungen auch auf die bei Rk. A und B sich bildenden ident. Carbothiocyanine aus, denen sie Konst. (III.) zuschreiben, und glauben, daß



auch andere Typen von Ammoniumsalzen, wie z. B. die bas. Farbstoffe der Triphenylmethanreihe obige Erscheinung geben können.

Versuche. *Thionoxaläretoluidid*,  $C_9H_9O_2NS$  (p)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C(SH, CO, H$ . Aus 20 g Oxalsäureäthylesteroluidid mit 6 g  $P_2S_5$  in 200 ccm sd. Xylol (1 Stde.) Ausbeute ca. 10 g, Reinigung über das Na-Salz. Hellgelbe Krystalle, F. 134—135° (Zers.). Oxydation mit  $K_3Fe(CN)_6$  in 5%ig. wss. NaOH ergibt *5-Methylbenzthiazol-1-carbonsäure*, die durch Erhitzen unter Rückfluß übergeführt wurde in *5-Methylbenzthiazol*,  $Kp_{755} 249^\circ$ ,  $Kp_{13} 133^\circ$ , F. 15°, honigähnlicher Geruch. *Äthyljodid*,  $C_{10}H_{11}NJS$ , aus der Base mit  $C_2H_5J$  (100°, 18 Stdn.). Aus A. Prismen, F. 168°. Hieraus (5 g) mit 1-Methylbenzthiazoläthyljodid (5 g) in sd. Pyridin (7 Stdn.) ergab nach 40 std. Stehenlassen an einem dunklen Platz eine rote krystallin. M., aus der nach Extraktion mit w. W. und mehrmaligem Umkrystallisieren aus  $CH_3OH$  das *Thiocyanin*,  $C_{20}H_{21}N_2JS_2$ , (I. — II.) erhalten wurde. Hellgelbe Nadeln, F. 286° (Zers.). Ausbeute 0,5 g. Das Pyridinfiltrat lieferte nach Gießen in W. eine dunkle M., die mit Ä. extrahiert und aus  $CH_3OH$  krystallisiert *2,2'-Diäthylcarbothiocyanin-jodid*,  $C_{21}H_{21}N_2JS_2$ ,  $CH_3OH$  (vgl. III.). Stahlblaue Prismen, verliert  $CH_3OH$  bei 120—130°, langsam erhitzt F. 260° (Zers.) identisch mit dem Prod. aus Benzthiazol-äthyljodid und 1-Methylbenzthiazoläthyljodid. — Dieselben 2 Prodd. entstehen auch nach Rk. B (Teil IV. 1. c.). — Die Identität der in Rk. A und B entstehenden Thiocyanine wurde außer den üblichen Methoden noch dadurch sichergestellt, daß ihre Löslichkeiten in  $CH_3OH$  als gleich bestimmt wurden, und daß keines der zwei Prodd. sich in der Mischung ihrer gesätt. Lsgg. noch auflösen konnte. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1489—95. Aug. [15/7.] 1922. Cambridge, Univ.) BEHRLE.

Walter Theodore Karl Braunnholtz und William Hobson Mills. *Die Cyaninfarbstoffe*. Teil VI. *Farben mit einem Chinolin- und einem Benzthiazolring. Thioisocyanine*. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben eine neue Serie von Farbstoffen, die sie in Analogie zu den sehr ähnlichen Isocyaninen (I.) *Thioisocyanine* (II.) nennen u. die sie durch Einw. von alkoh. NaOH auf ein Gemisch eines Chinolinalkyljodids mit einem 1-Methylbenzthiazolalkyljodid erhielten. Die Thioisocyanine scheint

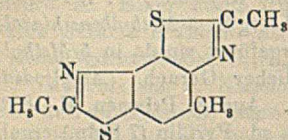


schon HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2265) in unreiner Form in Händen gehabt zu haben. Sie krystallisieren sehr gut aus A., sind hellrot und die orange-roten alkoh. Lsgg. zeigen im Grün und Blaugrün 2 übereinandergreifende Absorptionsbanden verschiedener Intensität, das stärkere etwa um  $\lambda$  5000—5100, das schwächere ca.  $\lambda$  120—150 kürzer. Sie sind starke Photosensibilisatoren für Grün bis gegen  $\lambda$  5800. Die wss.-alkoh. Lsg. werden durch Mineralsäuren entfärbt.

Versuche. *2,1'-Diäthylisocyanin-jodid* ( $C_{21}H_{21}N_2JS$ ). Aus 7,2 g Chinolinäthyljodid und 7,7 g 1-Methylbenzthiazoläthyljodid in 100 ccm b. A., dazu 0,69 g Na in 40 ccm rektifiziertem Spiritus (15 Min. Kochen). Aus  $CH_3OH$  hellrote Nadeln, F. 283° (Zers.). — *5-Methyl-2,1'-diäthylthioisocyanin-jodid*,  $C_{22}H_{22}N_2JS$ . Aus  $CH_3OH$  hellrote Nadeln, F. 269—270° (Zers.). — *1',6'-Dimethyl-2-äthylthioisocyanin-jodid*,  $C_{21}H_{21}N_2JS$ . Weniger l. als die 2 vorhergehenden Verbb. Aus  $CH_3OH$  dunkelrote prismat. Nadeln, F. 306—307° (Zers.). — *5,1',6'-Trimethyl-2-äthylthioisocyanin-jodid*,  $C_{22}H_{22}N_2JS$ . Aus  $CH_3OH$  dunkelrote Nadeln, F. 303° (Zers.). — *6'-Äthoxy-2,1'-diäthylthioisocyanin-jodid*,  $C_{23}H_{23}ON_2JS$ . Aus  $CH_3OH$  tiefrote Prismen mit Messingglanz mit 1 Mol  $CH_3OH$ , F. 262° (Zers.). — *6'-Äthoxy-5-methyl-2,1'-diäthylthioisocyanin-jodid*,  $C_{24}H_{24}ON_2JS$ . Aus  $CH_3OH$  tiefrote Prismen mit Messingglanz mit 1 Mol  $CH_3OH$ , F. 262° (Zers.).

*cyaniniodid*,  $C_{24}H_{27}ON_4JS$ . Hellrote Nadeln aus  $CH_3OH$ , F.  $269^\circ$  (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 121. 2004—8. Okt. [27/7.] 1922. Cambridge, Univ.) BEHRLE.

Stephen Rathbone Holden Edge, *Über Benzbisthiazole*. II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 772; C. 1922. III. 1171.) Vom m-Toluyldiamin aus hat



Vf. das 2,4,7-Trimethylbenzisobisthiazol dargestellt, dem nur die nebenstehende Konst. zukommen kann. Es ist eine schwächere Base als das Dimethylbenzobisthiazol (l. c.), gibt aber überraschenderweise ein Dijodmethylat, obwohl dasselbe nicht ganz rein erhalten werden konnte. Daraus erklärt sich auch der etwas zu hohe J-Gehalt des Dimethylbenzobisthiazoldijodmethylats (l. c.), das offenbar etwas 2,7-Dimethylbenzisobisthiazoldijodmethylat enthält. Das in der vorigen Arbeit beschriebene Hauptprod. ist demnach sicher 2,6-Dimethylbenzobisthiazol.

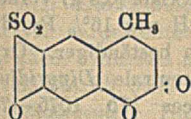
Versuche. *Mono- und Dithioacetyl-m-toluyldiamin*. Aus 50 g Diacetyl-m-toluyldiamin, 25 g  $P_2S_5$ , 500 ccm Toluol (l. c.) Ausbeute 35—38 g. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus A. bleibt der F. bei  $178^\circ$ . Reines *Dithioacetyl-m-toluyldiamin*,  $C_{11}H_{14}N_2S_2$ , wird daraus durch mehrfaches Umkrystallisieren aus W. erhalten. Gelbliche Nadeln, F.  $185$ — $186^\circ$ . — 2,4,7-Trimethylbenzisobisthiazol,  $C_{11}H_{10}N_2S_2$ . Eine Lsg. von 20 g der vorigen rohen Verb. u. 68 g NaOH in 500 ccm W. wird zu einer Lsg. von 180 g  $K_3Fe(CN)_6$  in 1000 ccm W. gesetzt. Nach 1 Stde. wird der Nd. abfiltriert, in 250 ccm A. + 250 ccm W. mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit HCl angesäuert. Nach Beseitigung eines teerigen Prod. wird stark alkal. gemacht u. ausgeäthert, der Ä.-Rückstand aus PAe. umkrystallisiert. Nadeln, F.  $115$ — $116^\circ$ . Chlorhydrat,  $C_{11}H_{10}N_2S_2 \cdot HCl$ . Nadelartige Krystalle, F.  $170$ — $180^\circ$  (Zers.). — *Dijodmethylat* (?). Die Base wird mit überschüssigem  $CH_3J$  im Rohr erhitzt. Das Prod. wird aus W. umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Krystalle. (Journ. Chem. Soc. London 123. 153—56. Jan. 1923. [13/12. 1922.] London, Univ., King's College.) LINDENBAUM.

Margarete Krüger, *Über Benzopyrionsulfonsäuren und Cumarinmercaptane*. Die Darst. einiger *Benzopyrionsulfonsäuren*, ihrer Chloride u. der aus letzteren erhältlichen mercaptanähnlichen Verbh. wird beschrieben.

Experimentelles. 4,7-Dimethylcumarin-6-sulfonsäure,  $C_{11}H_{10}O_6S$ , durch Eintragen von Dimethylcumarin in  $H_2SO_4$  (20% Anhydrid) unter Eiskühlung, erwärmen lassen auf gewöhnliche Temp.,  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $80^\circ$  erwärmen. Aus W. umkrystallisiert weiße Nadeln, F. über  $285^\circ$  unter Bräunen; Na-Salz weiße Nadeln; K-Salz Blättchen; Ammoniumsalz, seidenglänzende Krystalle, ll. in W. — 4,7-Dimethylcumarin-6-sulfochlorid,  $C_{11}H_{10}O_4 \cdot SO_2Cl$ , aus Na-Salz des vorigen und  $PCl_5$ , aus Bzl. farblose Prismen, F.  $175^\circ$ , geht bei längerem Behandeln mit h. A. und Zusatz von W. über in 4,7-Dimethylcumarin-6-sulfonsäureäthylester,  $C_{11}H_{10}O_4 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ , Nadeln, F.  $172^\circ$ . Red. des Sulfochlorids mit Zn + HCl gibt 4,7-Dimethylcumarin-6-thiol,  $C_{11}H_{10}O_2S$ , aus Chlf. Nadeln, F.  $255^\circ$ , dieses gibt mit  $HgCl_2$  weißen Nd, mit Pb-Acetat das grüngelb gefärbte Pb-Salz, wl. in W. — 4-Methylcumarin-6-sulfochlorid,  $C_{10}H_8O_4 \cdot SO_2Cl$ , B. analog der Dimethylverb., aus Bzl., F.  $137^\circ$ , gelbliche Rhomben, beim Kochen mit A. übergehend in 4-Methylcumarin-6-sulfonsäureäthylester, F. 151 bis  $152^\circ$ . — 4-Methylcumarin-6-thiol,  $C_{10}H_8O_2S$ , aus Chlf. gelbliche rhomb. Prismen, F.  $180$ — $181^\circ$ , ll. in Chlf., Bzl., Aceton, Ä., wl. in A., unl. in Lg. u. W. — 4,6-Dimethylcumarin-8-sulfochlorid,  $C_{11}H_{10}O_4 \cdot SO_2Cl$ , aus Ä. Nadeln, F.  $179^\circ$ . — 4,6-Dimethylcumarin-8-sulfonsäureäthylester, weiße Nadeln, F.  $182^\circ$ . — 4,6-Dimethylcumarin-8-thiol aus dem entsprechenden Säurechlorid durch Red. bei  $110^\circ$ , aus Chlf. weiße Nadeln, Zers. bei  $246^\circ$ ; Hg-Salz weiß, krystallin., Pb-Salz gelb, heller werdend beim Stehen an der Luft. — 3,4,7-Trimethylcumarin-6-sulfonsäure,  $C_{11}H_{12}O_6S$ , durch



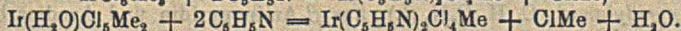
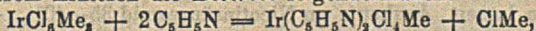
Sulfurieren mit  $H_2SO_4$  (50% Anhydrid), ll. in W., unl. in A. und Aceton, F. über  $300^\circ$ : Na- u. Pb-Salz weiße Nadeln, K-Salz schwach gelbe Täfelchen. — *3,4,7-Tri-methylcumarin-6-sulfochlorid*,  $C_{12}H_{11}O_2 \cdot SO_2Cl$ , aus Bzl. Nadeln u. Sternchen, F.  $214^\circ$ . — *7-Methoxy-4-methylcumarin-6-sulfonsäure* fällt als weiße krystallin. M. aus beim Sulfurieren des entsprechenden Cumarins; Na-Salz,  $C_{11}H_9O_3Na$ , über Ba-Salz erhalten, aus W. sternförmig angeordnete Nadeln, K-Salz gelbgrüne Blättchen; Ba-Salz weiß, amorph. Alle drei Salze ll. in W. — *7-Methoxy-4-methylcumarin-6-sulfochlorid*,  $C_{11}H_9O_3 \cdot SO_2Cl$ , aus Bzl. Rhomben, F.  $201^\circ$ . — Einw. von  $PCl_5$  auf 4-methylumbelliferonsaures Na führte zu einem Cl-freien Prod., das nach Ansicht des Vfs.



ein unbekanntes *Anhydrid der Methylumbelliferonsulfonsäure* von nebenstehender Konst. ist, l. in sd. A. und Eg., unl. in Bzl., Aceton, Ä. und Chlf. — *7-Methoxy-4-methylcumarinsulfonsäureäthylester*, durch Kochen des Chlorids mit A. erhalten, Nadeln oder Blättchen, F.  $199^\circ$ . — *7-Methoxy-4-methylcumarin-6-thiol*, Blättchen, F.  $178^\circ$ , l. in Chlf.,

Bzl., Aceton und A.; Hg-Salz weiße Sternchen; Pb-Salz gelbe Nadeln; Na-Salz weiße Prismen. Das Thiol bildet ein *Dibromid*,  $C_{11}H_{10}O_3SBr_2$ , orangefarbene Krystalle, F.  $271^\circ$ , an feuchter Luft unbeständig;  $Br_2$  wird vollständig abgespalten beim Übergießen mit k. oder h. W. — Behandeln von *Chromon* mit 50% anhydridhaltiger  $H_2SO_4$  bei  $40-50^\circ$  führte zu S-freien Krystallblättchen und Aufspaltung des Chromons. — *2,3-Dimethylchromon-6-sulfonsäure*,  $C_{11}H_{10}O_3S$ , durch Sulfurieren der Dimethylverb. analog vorigem, über Pb-Salz durch  $H_2S$ ; an Luft zerfließlich, unl. in Aceton, Ä., Bzl., l. in A. und W. Gibt bei  $110-120^\circ$  W. ab unter Aufschäumen, von  $180^\circ$  ab allmähliche Rotfärbung, hierauf l. in W. mit violetter Farbe, die auch auf Zusatz von Säure nicht verschwindet; überschüssiges Alkali bewirkt Umschlag nach orange. Na-Salz aus der Säure durch überschüssige NaOH gefällt, mit  $4H_2O$ , l. in h. A., färbt sich bei längerer Berührung mit festem NaOH intensiv weinrot; Pb-Salz,  $(C_{11}H_9O_3 \cdot SO_2)_2Pb + 2H_2O$ , weiß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 480-88. 7/2. 1923. [6/12. 1922.] Berlin, Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Marcel Delépine, *Über die Iridodipyridinotetrachloride*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1390. 1589. 159. 239; C. 1911. II. 126. 193. 1914. II. 821.) Die vom Vf. früher nur erwähnten zwei Reihen isomerer, *roter* und *gelber Iridodipyridinotetrachloride*,  $Ir(C_5H_5N)_2Cl_4Me$ , werden näher untersucht. Die WERNERSCHE Theorie sieht zwei Isomere voraus; die beiden Pyridinmoleküle stehen in einem Falle an 2 benachbarten Oktaederecken in 1,2- oder cis-Stellung, im anderen Fall, an zwei gegenüberliegenden Ecken in 1,6- oder trans-Stellung. Die *roten* Salze konnten als *trans*-, die *gelben* als *cis*-Verb. gedeutet werden. Die Chloroiridite oder Aquopentachloroiridite geben mit Pyridin bei  $100^\circ$  in 1 Min. die *Monopyridinverb.*, bei längerem Erhitzen die *Diverbb.* folgendermaßen:



Es erwies sich als zweckmäßig, bei der Darst. auch Pyridinchlorhydrat zuzugeben, wodurch als Zwischenprodd. die *Pyridinsalze* der *Pyridinotetrachloride*,  $Ir(C_5H_5N)_2Cl_4H \cdot C_5H_5N$ , entstehen. — 1 Mol  $IrCl_5(NH_4)_3 + H_2O$  oder  $Ir(H_2O)Cl_5(NH_4)_3$  werden 1 Stde. auf  $100^\circ$  mit 10 Mol Pyridin erhitzt, von denen 4 Mol mit  $\frac{1}{2}$ -n. HCl abgesättigt sind. Es fällt hauptsächlich das rote Pyridinsalz krystallin. aus, während das gelbe zum größten Teil in Lsg. bleibt. Die Trennung gelingt durch die verschiedene Löslichkeit in W., 1 Teil rotes Salz erfordert bei  $18-19^\circ$  770 Teile W., ein Teil gelbes Salz nur 65 Teile W. zur Lsg. Man erhält aus 100 Teilen vom Triammoniumsalz 61 Teile der *trans*- und 53 Teile der *cis*-Verb. Mit  $NH_3$  oder den Alkalihydroxyden gelangt man dann zu den Alkalisalzen und über diese zu den übrigen. Es wurden dargestellt u. analysiert die K-, Rb-, Cs-

NH<sub>4</sub>-, Na-, Tl-, Ag- u. Pyridinsalze. Die Lsg. der roten Salze fällt Tl-, Ag-, Hg''- und Cd-Salze, die der gelben nur die 3 ersten. Die roten Salze fällen die Salze vom Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Chinin, Strychnin, Morphin, Cocain, Atropin u. a., die gelben die 3 letzten nicht. — Die Säure der trans-Salze scheint weniger stark als die der cis-Salze. Fügt man zu Lsgg. der ersteren 1/2 Vol. HCl und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser unter fast völliger Entfärbung der Lsg., wogegen bei den cis-Salzen die Lsg. stark gefärbt bleibt. Die Pyridinopentachloroiridite verfärben den Alkohol ebensowenig wie die Hexachloroiridite. Der Pyridineintritt setzt den sauren Charakter herab. — Das Pyridin haftet in den Verbb. sehr fest, sowohl bei saurer, wie alkal. Behandlung. Das rote Salz (0,5 g) verliert bei 50-std. Kochen mit 300 ccm 2/1-n. Na<sub>2</sub>S u. 100 ccm n. NaOH nur 16% Pyridin von 28%, die das Salz enthält. Die gelben Salze sind noch beständiger. Oxydationsmittel überführen die Iridodipyridinotetrachloride in neutrale *Dipyridinoidiumchloride*, Ir(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1075—77. 27/11.\* 1922.)

STELLSCH.

**Otto Diels und Georg Behnen, Über die Azoesterreaktion des β-Aminopyridins.**

Die von DIELS u. Mitarbeitern (vgl. LIEBIGS Ann. 429. 1; C. 1923. I. 230) untersuchte Einw. von Azodicarbonsäureester auf Amine, Phenole etc. wurde auf β-Aminopyridin übertragen. Es bildet sich hierbei kein Additionsprod., sondern das n. Deriv. des Azodicarbonamids (I) und daneben ein halbseitig amidierter Azodicarbonsäureester (II). Das Halbamid II. läßt sich mit Aminen in die neutralen Amide überführen und kann, wie Azodicarbonsäureester selbst, an β-Naphthylamin addiert werden. Eine Sicherstellung der Konst. dieser Additionsverbb. (ob III. oder IV.) ließ sich noch nicht durchführen. Der Verlauf der Oxydation dieser Verbb. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist anders als bei den Derivv. von β-Naphthylamin + Azoester, es wurden ebenfalls Azimide erhalten, die jedoch am N keine OH-Gruppe enthielten (V., bezw. VI.); dieses Ergebnis läßt sich am ehesten erklären durch Annahme der Formel III. für das Additionsprod.

I. C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N·NH·CO·N : N·CO·NH·C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N      II. C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N·NH·CO·N : N·CO<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

III. (β)NH<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>—(α)N(CO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(NH·CO·NH·C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)

IV. (β)NH<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>—(α)N·(NH·CO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO·NH·C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)

V. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> <  $\begin{matrix} (\alpha)N(CO_2C_5H_5) \\ (\beta)NH \end{matrix} \rangle N \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_4N$

VI. C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> <  $\begin{matrix} (\alpha)N(CONH \cdot C_5H_4N) \\ (\beta)NH \end{matrix} \rangle N \cdot CO_2 \cdot C_5H_5$

Experimentelles. β-Aminopyridin nach der abgeänderten Methode von CAMPS (Arch. der Pharm. 240. 353; C. 1902. II. 647) dargestellt: 30 g Nicotinsäureäthylester werden 4—5 Tage geschüttelt, mit 11 ccm wss. bei 0° gesätt. NH<sub>4</sub>OH unter Zusatz einiger Krystalle von Nicotinsäureamid, das offene Gefäß danach einige Zeit stehen lassen. Ausbeute an Nicotinsäureamid 35—40%. — Azodicarbonsäure-β-pyridylamid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (I), aus β-Aminopyridin und Azodicarbonsäureäthylester bei gewöhnlicher Temp., aus A. hellgelbe Nadeln, F. 164° (Zers.). — Azodicarbonsäureäthylester-β-pyridylamid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (II), wie voriges bei -20°, aus Acetonitril orangegelbe Nadeln, F. 136—137° (Zers.), wl. in organ. Lösungsm., ll. in h. A. und Acetonitril, leicht zersetzlich, Zers. durch verd. Säuren schon in der Kälte unter Gasentw. u. Abspaltung von A. — Azodicarbonsäuremethylester-β-pyridylamid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, orangegelbe Nadeln, aus Acetonitril F. 113° unter Zers. Löslichkeit und Verhalten analog vorigem; geht beim Umkrystallisieren aus A. in das Äthylderiv. über, das auch entsteht, wenn die Komponenten in A. statt CH<sub>3</sub>OH miteinander reagieren. — Azodicarbonsäure-β-pyridylmethyldiamid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>, aus II. mit CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, aus sd. Acetonitril rötliche Krystalle, F. 137° (Zers.), ll. in w. A. und Acetonitril. — 2-Amino-1-dicarboxyäthylester-β-pyridylamidhydrazinonaphthalin,

$C_{19}H_{19}O_3N_5$  (III.), aus II. mit  $\beta$ -Naphthylamin in Pyridin, farblose, glänzende Blättchen, F.  $182^\circ$  (Zers.), ll. in h. Pyridin, A. und Acetonitril, unl. in W. und Ä.; gibt mit HCl u.  $HClO_4$  gut krystallisierende, aber leicht hydrolyt. spaltbare Salze; *Acetylverb.*,  $C_{21}H_{21}O_4N_5$ , F.  $232^\circ$  (Zers.). — *Verb.*  $C_{19}H_{17}O_4N_5$  (V.), aus III. in Eg. durch kurzes Kochen mit  $H_2O_2$ , aus Eg. mit W. dunkelbraune Krystallnadeln, bläulich schimmernd, verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel, ohne F., über  $250^\circ$  Zers. unter Verkohlen und vorheriger Dunkelfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56: 561 bis 566. 7/2. [2/1.] Kiel, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

**Bruno Emmert und Otto Varenkamp**, *Über chinhydrontartige Verbindungen der N,N'-Dialkyldihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyle*. In bezug auf die Nomenklatur der früher von Vff. dargestellten Farbstoffe (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55: 2322; C. 1922. III. 1298) schließen sie sich dem Vorschlag von DIMROTH u. FRISTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55: 3693; C. 1923. I. 337) an und bezeichnen sie als *Tetraalkyldipyridylvioleththalogenide*. Durch Red. von  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldichlor- bzw. -dibrombenzylat mit N,N'-Dibenzyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl konnten Vff. jetzt *Tetrabenzylidipyridylviolethchlorid* bzw. -bromid darstellen. *Dibenzylidipyridylumhydroxyd* reagiert ebenfalls mit der Tetrahydrodipyridylverb. unter Blaufärbung; ebenso im Kern alkylierte Dipyridyldijodalkylate. Als Reduktionsmittel können andererseits auch kernsubstituierte Dialkyltetrahydrodipyridyle benutzt werden. — Die bei Red. von Dipyridyldihalogenalkylaten mit Zn-Staub oder Mg auftretende Blaufärbung beruht, wie Vff. durch Isolieren des blauen Farbstoffs feststellen konnten, auch auf B. von Dialkyldipyridylvioleththalogeniden. Der halbchinoide Charakter der Tetraalkyldipyridylviolethverb. zeigt sich auch darin, daß sie 1 Atom O aufnehmen, wobei der chinoide Teil übergeht in Dibenzylidipyridylumhydroxyd. — Die Spaltung des *Dimethyltetrahydrodikollidyls* mit  $AgNO_3$  gelingt leicht. Der Vers., die Bindung der  $\gamma$ -C-Atome beim *Dimethyltetrahydrodipyridyl* bis zur B. des Radikals zu spalten, konnte nicht durchgeführt werden, da die Darst. des N,N'-Dimethyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -diphenyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls nicht gelang. — Beim Schütteln von alkoh. Lsgg. der Tetrabenzylidipyridylvioleththalogenide mit Na-Amalgam ging die blaue Farbe in rot über, färbte sich mit Luft aber wieder blau; diese Färbung verschwindet aber bei längerem Schütteln mit Luft wieder; das gleiche Verb. zeigte Dipyridyldibrombenzylat. Vff. halten die rote Farbe für die des entsprechenden Chinons, die daraus beim Schütteln mit Luft entstehende Blaufärbung ist auf B. von halbchinoidem Tetrabenzylidipyridylviolethhydroxyd zurückzuführen.

Experimentelles. *Tetrabenzylidipyridylviolethchlorid*,  $C_{48}H_{44}N_4Cl_4$ , durch Einw. von N,N'-Dibenzyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl auf  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldichlorbenzylat. Aus A. violette Blättchen, F. ca.  $190^\circ$  (anscheinend unter Zers.), abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens (der l. c. angegebene F. des *Jodids* wurde jetzt bei  $191$ – $193^\circ$  gefunden), an Luft nach einigen Tagen Verfärbung, leichter l. als das Jodid, Lsgg. tiefblau; blaue Lsgg. in Eg. oder Essigsäureanhydrid gegen Luft äußerst empfindlich, Lsgg. in Chlf., Aceton, Anilin und Pyridin verlieren die Farbe erst nach langem Durchschütteln mit Luft; unl. in k. W., Ä. und Bzl. — *Tetrabenzylidipyridylviolethbromid*,  $C_{48}H_{44}N_4Br_2$ , dunkelviolette, grünschillernde Blättchen, Verh. der Lsgg. wie das vorige. — Bei Einw. von N,N'-Dibenzyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl auf Dibenzylidipyridylumhydroxyd hinterblieb aus der anfangs blauen Lsg. schließlich eine braungelbe M., die A. nicht mehr blau färbte. — Einw. von Zn-Staub oder Mg-Feile auf  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldibrombenzylat führte zu Tetrabenzylidipyridylviolethbromid.

Mit **Valentin Döllein**. *Tetraisoamyldipyridylviolethjodid*,  $C_{64}H_{60}N_4J_2$ , durch Einw. von Zn-Staub auf  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldijodisoamylat; aus A. mit W. dunkelviolette, metall. glänzende Blättchen. — Einw. von Chromchlorür auf  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldichlorbenzylat führt zu sehr fein verteiltem Tetrabenzylidipyridylviolethchlorid. — Eine

alkoh. Lsg. von 1 g Phenylhydrazin zugegeben zu 3 g  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyldibrombenzylat liefert eine geringe Menge Tetrabenzylidipyridylviolettbromid; mit mehr Phenylhydrazin wurde nur eine blaue Lsg. aber kein Chinhydron erhalten. — Oxydation der Tetrabenzylidipyridylviolethalogenide mit Luftsauerstoff führt zu *Dipyridyldihalogengebnylaten* unter Aufnahme von 1 Atom O.

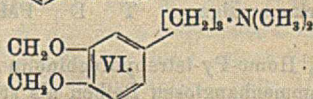
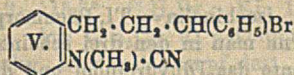
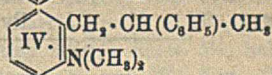
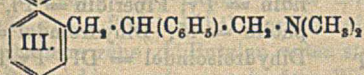
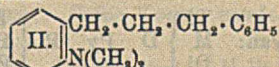
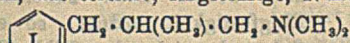
Mit Heinrich Ludwig: s. *Dilutidyljodbenzylat*,  $C_{28}H_{30}N_4J_2$ , aus Dilutidyl mit 2 Mol. Jodbenzylat durch Erhitzen im Rohr auf  $150^\circ$  ( $1\frac{1}{2}$  Stdn.); aus h. verd. A., rote Prismen, aus W. als gelbes Hydrat ausfallend, das beim Erwärmen in die rote, wasserfreie Verb. übergeht. — *Tetrabenzylidilutidylviolettjodid*,  $C_{28}H_{30}N_4J_2$ , aus vorigem und Dibenzyltetrahydrodipyridyl; aus A. dunkelbronzebraune Blättchen, F. ca.  $170^\circ$ . — *Dibenzyltetrahydrodilutidyl*,  $C_{28}H_{32}N_4$ , durch Red. von  $\alpha,\alpha'$ -Lutidinjodbenzylat mit Na-Amalgam, aus Ä. + A. Prismen, F.  $124^\circ$ , vorher Dunkelfärbung, im Vakuum tagelang haltbar, färbt w. alkoh. Lsgg. von Dipyridyldijodbenzylat, -dibrombenzylat und -dijodmethylat tiefblau. Zur Rk. erforderliches  $\alpha,\alpha'$ -Lutidinjodbenzylat wird dargestellt aus Benzyljodid und Lutidin durch Erhitzen im Rohr auf  $130^\circ$ ; Perchlorat aus W. Nadeln, F.  $141^\circ$ .

Mit Gerhard Jungke: Durch Einw. von Dipyridyldijodbenzylat auf N,N'-Dimethyltetrahydrodikollidyl bildet sich *Tetrabenzylidipyridylviolettjodid*,  $C_{48}H_{41}N_4J_2$ , und *Methylkollidiniumjodid*. Das Perchlorat des *Methylkollidiniums*, F.  $201^\circ$ , wird auch erhalten beim Zers. von N,N'-Dimethyltetrahydrodikollidyl mit  $AgNO_3$  und Versetzen des Reaktionsprod. mit  $HClO_4$ . — Mit Eberhard Vogt:  $\gamma$ -Phenylpyridinjodmethylat,  $C_{13}H_{13}NJ$ , aus A. mit Ä. gefällt farblose Kristalle. — *N-Methyl- $\gamma$ -phenyldihydropyridin*,  $C_{13}H_{13}N$ , durch Red. des vorigen in W. + Na-Amalgam, aus A. durch Kühlen mit Eis- $NaCl$  Nadeln, F.  $36^\circ$ , die sich an der Luft oberflächlich bräunen, bei längerem Stehen Zers., ll. in A., Ä. und Bzl., swl. in W.; alkoh. Lsg. reduziert  $AgNO_3$ , Lsg. von Dipyridyldijodmethylat wird erst nach längerer Zeit blau. — Red. von  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha,\alpha'$ -lutidinjodmethylat mit Na-Amalgam führte nicht zu kristallisierenden Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 491—501. 7/2. 1923. [29/12. 1922] Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

Julius v. Braun, Jon Seemann und Adam Schultheiß, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen*. VII. *Substituierte Tetrahydrochinolinringe*. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 255; C. 1918. I. 543.) Auch bei der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Methylierung beim Py-Tetrahydrochinolin wurde der N-haltige Ring im selben Umfang (zu 60%) und in derselben Richtung wie der Tetrahydrochinolin- und der Tetrahydrochinolinaldinring gesprengt unter B. von I. (bei der  $\beta$ -Methylierung). — Der  $\alpha$ -Phenyltetrahydrochinolinring wird fast zu 100% unter B. von II., der  $\beta$ -Phenylring dagegen unter B. von III. zu 45% und IV. zu 8% gesprengt. Auch das Verh. der N-Alkylderiv. des  $\alpha$ - u. des  $\beta$ -Phenyl-Py-tetrahydrochinolins gegen  $BrCN$  ist verschieden; die N-Methylverb. der  $\beta$ -Reihe wird ohne Ringöffnung entmethyliert; in der  $\alpha$ -Reihe findet zu ca. 50% eine Ringöffnung unter B. von V. statt. Die Substitution im arom. Kern des Py-Tetrahydrochinolins bedingt, wenn es sich um Alkylreste handelt, keine Änderung im Verlauf der Rk.; auch bei O-haltigen Substituenten macht sich eine Beeinflussung nicht bemerkbar.

*N- $\beta$ -Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin*,  $C_{11}H_{15}N$ , B. aus dem Jodmethylat des  $\beta$ -Methylchinolins mit Sn und  $HCl$  zu 71%; farblose Fl., Kp.<sub>17</sub>  $130$ — $132^\circ$ ; *Chlorhydrat*, F. um  $110^\circ$ ; *Pikrat*, aus A., F.  $131^\circ$ ; *Jodmethylat*, wl. in A., F.  $204^\circ$ . — Gibt mit  $HNO_3$  intensive Färbung wie das Methylkairolin; starke Malachitgrünreaktion. — Das entsprechende quartäre Chlorid gibt mit Natriumamalgam zu 40% N, $\beta$ -Dimethyl-Py-tetrahydrochinolin u. zu 60% *Dimethyl- $[\beta$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-n-propyl]amin*,  $C_{12}H_{19}N$  (I), Kp.<sub>7</sub>  $100$ — $105^\circ$ , Kp.  $221^\circ$ ; *Chlorhydrat*, F.  $90^\circ$ ; *Pikrat*, aus A., F.  $87^\circ$ ; *Jodmethylat*,  $C_{12}H_{21}NJ$ , F.  $140^\circ$ . — *N, $\gamma$ -Dimethyl-P-tetrahydrochinolin (N-Methyl-Py-tetrahydrolepidin)*, Jodmethylat,  $C_{12}H_{18}NJ$ , B. mit  $CH_3J$  im Rohr bei  $100^\circ$ , aus A.,

F. 182°. Gibt bei der Red. des entsprechenden Chlormethylats zu 60% das *Amin*  $C_{12}H_{19}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , Kp.<sub>7</sub> 112—115°; *Chlorhydrat*, F. 100°; *Pikrat*, F. 98°. *Jodmethylat*,  $C_{18}H_{29}NJ$ , F. 125°. —  $\alpha$ -*Phenyl-Py-tetrahydrochinolin* gibt mit 10%ig. wss. Alkali (1 Mol.) und etwas mehr als 2 Mol.  $CH_3J$  auf dem Wasserbade wenig *quartäres Jodid*  $C_{17}H_{29}NJ$ , wl. in W., swl. in A., F. 185° und hauptsächlich das *N-Methylderivat*  $C_{16}H_{17}N$ , Kp.<sub>14</sub> 188—192°; erstarrt zu einer Krystallmasse, F. 101°; wl. in A., Ä.; *Chlorhydrat*, F. 157°, mäßig l. in k. W., k. A.; Pt-Salz, aus verd. HCl, F. 172°; *Nitrosoverb.*,  $C_{16}H_{16}ON_2$ , mkr., grünes Pulver, aus PAe., ll. in A., Chlf., wl. in Ä., PAe., F. 75°. — *Diphenylmethanderivat*  $C_{38}H_{34}N_2$ , B. mit 0,5 Mol.  $CH_2O$  in HCl; wl. in Ä., A., sintert etwas unter 60°, F. 60°; mit Oxydationsmitteln findet tiefe Blaufärbung statt. — Das dem quartären Jodid entsprechende Chlorid (Pt-Salz, orange gefärbte Kryställchen, F. 203°, gibt mit Na-Amalgam die *Base*  $C_{17}H_{21}N$  (II); Kp.<sub>10</sub> 175—178°; *Pikrat*, goldgelbe Nadeln aus Ä., ll. in A., F. 110°; Pt-Salz,  $C_{24}H_{44}N_2Cl_6Pt$ , wl. in W., F. 170°. — *N-Methyl- $\alpha$ -phenyl-Py-tetrahydrochinolin* gibt mit BrCN auf dem Wasserbade zu etwa 50% eine Verb. der Zus. V. Sie wurde isoliert nach Ersatz des Halogens durch Piperidin und gab dann ein *Jodmethylat*  $C_{23}H_{30}NJ$ , aus Ä., bräunliche Krystalle, u. Mk., spaltet, ohne scharf zu schm., von 60° ab  $CH_3J$  ab. — Das N-Dimethyl- $\alpha$ -phenyl-Py-tetrahydrochinolinumhydroxyd gibt bei der Dest. im Vakuum, lediglich unter Abstoßung von  $CH_3OH$ , das tertiäre, ringförmige, N-methylierte Amin.



$\beta$ -*Phenyl-Py-tetrahydrochinolin* gibt im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verb. bei der erschöpfenden Methylierung quantitativ das *quartäre Jodmethylat*,  $C_{17}H_{29}NJ$ , aus A., F. 172°. Gibt bei der Trockendest. im Vakuum unter Abspaltung von  $CH_3J$  *N-Methyl- $\beta$ -phenyl-Py-tetrahydrochinolin*,  $C_{16}H_{17}N$ , Kp.<sub>12</sub> 195—202°; sll. in A., Ä., aus verd. A., F. 42°; *Pikrat*, goldgelbe Krystalle, wl. in A., F. 178°; Pt-Salz, F. 192°; *Nitrosoverb.*,  $C_{16}H_{16}ON_2$ , F. 105° (nicht völlig scharf); *Diphenylmethanderivat*,  $C_{38}H_{34}N_2$ , aus A., F. 92°; wl. in A., Ä. — Das quartäre Jodmethylat gibt nach der Umwandlung in das Chlorid (Pt-Salz, F. 204°, wl. in W.) mit Na-Amalgam zu 47% das N-Methyl- $\beta$ -phenyl-Py-tetrahydrochinolin. Zu 8% entsteht *Verb.*  $C_{17}H_{21}N$  das durch den  $\beta$ -Phenylpropylrest o-substituierte N-Dimethylanilin IV.; *Pikrat*,  $C_{22}H_{24}N_4O_7$ , aus A.; F. 166—167°; Pt-Salz,  $C_{28}H_{48}N_2Cl_6Pt$ , F. 181°. Zu 45% entsteht *Verb.*  $C_{17}H_{21}N$  (III); *Goldsalz*,  $C_{18}H_{24}NCl_4Au$ , gelbe Nadeln, aus A., F. 164°; Pt-Salz,  $C_{26}H_{46}N_2Cl_6Pt$ , fahlgelbes, mikrokryst. Pulver, F. 236°. Verb. III. und IV. wurden über die Jodmethylate getrennt. Das dem Jodid von III. entsprechende quartäre Hydroxyd gibt bei der Dest. im Vakuum bei 140—143° das  $\alpha$ -Benzylstyrol,  $C_{15}H_{14} = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$ ; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0143, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5903; es ist nicht ausgeschlossen, aber nicht wahrscheinlich, daß der KW-stoff  $C_{15}H_{14}$  das  $\alpha$ -Methylstilben,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2) \cdot C_6H_5$ , darstellt. — *Dibromid*,  $C_{15}H_{14}Br_2$ , Krystallmasse, wl. in A., F. 98°. Das N-Methyl- $\beta$ -phenyl-Py-tetrahydrochinolin wird mit BrCN bei Wasserbadtemp. glatt entmethyliert ohne nachweisbare Ringöffnung unter B. des *N-Cyanids*  $C_{16}H_{14}N_2$ , aus Ä., F. 78°.

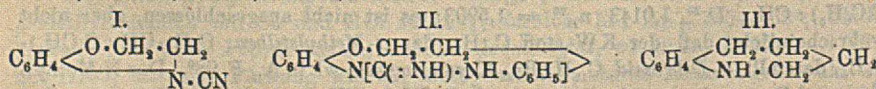
6,7-*Äthylendioxychinolinjodmethylat*,  $C_{13}H_{15}O_2NJ$ , nicht ll. in A., F. 270°. Gibt mit Sn und HCl das *N-Methyl-6,7-Äthylendioxy-Py-tetrahydrochinolin*,  $C_{12}H_{16}O_2N$ ;

Kp., 165–170°; Blättchen, aus k. A., F. 53°; färben sich an der Luft rötlich; *Chlorhydrat*, F. 203°; *Pikrat*, F. 170°, nicht ll. in A.; *Jodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NJ, nicht ll. in A., F. 220°. Geringe antipyret. Wrkg., hochgradig giftig. Dasselbe quartäre Jodid erhält man durch erschöpfende Methylierung des 6,7-Äthylendioxy-Py-tetrahydrochinolins. Nach Umwandlung in das Chlorid und Red. mit Na-Amalgam erhält man ein Gemisch von 40% der methylierten tertiären Ringbase C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N vom F. 53° und 60% [ $\gamma$ -(Äthylendioxy-3,4-phenyl)-*n*-propyl]-dimethylamin, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N (VI.); Kp., 162–164°; *Jodmethylat*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 165°; *Pikrat*, F. 167°; *Chlorhydrat*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 169°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3803–17. 9/12. [13/12.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Julius v. Braun und Jon Seemann, *Die relative Festigkeit cyclischer Basen*. VIII. *Der Phenmorpholin- und der Homotetrahydrochinolinring*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Durch Angliederung des arom. Ringes an den Morpholinkomplex wird seine Stabilität so erhöht, daß der Phenmorpholinkomplex dem BrCN gegenüber mindestens ebenso fest wie Py-Tetrahydrochinolin, dem Na-Amalgam gegenüber noch fester wird. — Die Festigkeit beim Homo-Py-tetrahydrochinolin ist nicht kleiner als beim Py-Tetrahydrochinolin. Das quartäre Methylhydroxyd zerfällt wie die zwei niederen Ringhomologen bei höherer Temp. vollständig in CH<sub>3</sub>OH u. N-Methylhomo-Py-tetrahydrochinolin. — Wenn man die bisher untersuchten Basen von links nach rechts nach zunehmender Ringfestigkeit ordnet, so ergibt sich nebenstehendes Bild (Pyrrolidin = Py, Piperidin = Pi, Morpholin = M, Dihydroindol = D, Dihydroisindol = DI, Py-Tetrahydrochinolin = T, Py-Tetrahydroisochinolin = TI, Phenmorpholin = PM, Homo-Py-tetrahydrochinolin = HT). Wenn man in den drei scheinbar recht zusammenhanglosen Reihen als störende Elemente das Dihydroindol und das Phenmorpholin ausschaltet, wird die Kongruenz der Reihen hergestellt.

N-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-o-anisidin, B. aus Anisidin und Äthylchlorhydrin (doppelter Überschuß) bei Wasserbadtemp. in offenen Gefäßen; *Pikrat*, aus A., F. 140°; *Chlorhydrat*, l. in A., F. 134°. Daneben entsteht N-Bis-( $\beta$ -oxyäthyl)-o-anisidin. — *Phenmorpholin*, Kp.<sub>13</sub> 127–128°. Gibt mit etwas mehr als 2 Mol. CH<sub>3</sub>J u. etwas mehr als 1 Mol. NaOH in 5%ig. Lsg. auf dem Wasserbade *N-Dimethylphenmorpholiniumjodid*. Gibt durch Trockendest. im Vakuum *N-Methylphenmorpholin*, Kp.<sub>17,5</sub> 124°; *Pikrat*, F. 144°, wl. in A. Gibt mit BrCN bei Wasserbadtemp. *N-Dimethylphenmorpholiniumbromid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONBr; Schüppchen, aus A. (wl.), F. 213°. — Daneben entsteht *N-Phenmorpholylycyanid* (I), Kp.<sub>1</sub> 115–118°, noch schwach bromhaltig. Gibt mit 3 Mol. Anilinchlorhydrat bei 150° das *Guanidin* C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> (II); Nadeln, wl. in A., F. 152°; Pt-Salz, F. 144°. — N-Dimethylphenmorpholiniumchlorid gibt mit Natriumamalgam im wesentlichen *N-Methylphenmorpholin*. Dieses gibt mit CH<sub>2</sub>O das *Diphenylmethanderivat* C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; Kp.<sub>2</sub> ca. 260°; *Dijodmethylat*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus A., F. 157°; *Pikrat*, aus A., F. 160°.



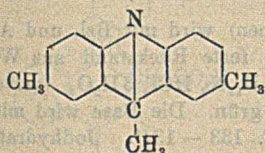
*Homo-Py-tetrahydrochinolin* (III.) gibt in CH<sub>3</sub>OH mit 1 Mol. Alkali u. 2,5 Mol. CH<sub>3</sub>J bei Wasserbadtemp. das quartäre *Methyljodid* C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NJ, Krystalle, aus Chlf. + A., F. 155°; und das tertiäre Amin *N-Methylhomo-Py-tetrahydrochinolin* C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N; Kp.<sub>10</sub> 108–110°; farblose Fl., kaum l. in W.; *Pikrat*, ll. in A., F. 139°;

*Pt-Salz*, swl. in W., F. 186°; die Vereinigung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  findet bei 100° ohne Lösungsm. erst in 15 Stdn. statt. — Das N-Methylhomo-Py-tetrahydrochinolin entsteht als einziges basisches Reaktionsprod., wenn man das quartäre Jodid mit Silberoxyd umsetzt, eindampft und im Vakuum dest.; eine Ringsprengung läßt sich nicht nachweisen. Mit BrCN gibt das N-Methylhomo-Py-tetrahydrochinolin auf dem Wasserbade, nach Überführung in das Chlorid das Pt-Salz des N-Dimethylhomo-Py-tetrahydrochinoliniumbromids  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ , F. 197°. — Daneben das N-Homo-Py-tetrahydrochinolinlycyanid, noch Br-haltig, Kp.<sub>13</sub> 178–182°. Guanidinderiv.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , aus PAe., F. 90°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3818–25. 9/12. [13/10.] 1922. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Gilbert T. Morgan und Wilfred John Hickinbottom, *Studien in der n-Butylreihe*. II. Über die vier stereoisomeren  $\beta,\gamma$ -Di-p-tolylamino-n-butane. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1879; C. 1922. I. 686.) Die Einw. von p-Toluidin auf  $\beta,\gamma$ -Dihalogen-n-butan ergibt im wesentlichen ein Gemisch von dl- $\beta,\gamma$ -Di-p-tolylamino-n-butan mit der entsprechenden meso-Form, und da die dl-Verb. in die

beiden opt.-akt. Komponenten zerlegt werden konnte, so liegen die vier theoret. vorauszusetzenden Isomeren der Formel  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4)\cdot\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4)\cdot\text{CH}_3$  vor. — Außerdem bilden sich Nebenprod., aus denen das 3,5,7-Trimethylacridin von nebenstehender Konst. isoliert werden konnte. Seine Konst. wurde durch die Synthese erwiesen



Versuche.  $\beta,\gamma$ -Dichlor- und Dibrom-n-butan,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ . Die Dämpfe von n-Butylalkohol werden bei 300–350° durch glasige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  geleitet u. das erhaltene rohe  $\Delta\beta$ -Butylen unter starker Kühlung mit  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  behandelt. Die Rohprod. werden nach dem Waschen mit Alkali und W. dest.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ : Kp. 115,2–115,5°.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ : Kp. 157–158°. — dl- $\beta,\gamma$ -Di-p-tolylamino-n-butan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Aus  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$  u. p-Toluidin (6 Mol.) (130–140°, 30 Stdn.). Nach Zusatz von Sodalsg. wird mit Dampf dest., der Rückstand mit Ä. extrahiert. (Der Ätherrückstand wurde dest. und die Fraktion 200–290° abgetrennt für eine besondere Unters.) Dann wird mit verd. HCl behandelt und die festgewordene M. aus W. umkrystallisiert. Es resultiert ein dunkles Öl (A), eine gelbe kristalline M. (B) u. eine Mutterlauge (C). B liefert durch Zers. mit NaOH und Krystallisieren aus A. rohe dl-Base, die alkoh. Mutterlauge zusammen mit C gibt mit Pikrinsäure weitere Mengen der Base als Pikrat. Auch die Hauptmenge der Base wird in w. Bzl. in das Pikrat verwandelt, in der Bzl.-Mutterlauge befindet sich die meso-Base (vgl. unten). Das Pikrat wird mit  $\text{NH}_3$  zers. und die Base aus A. umkrystallisiert. Sechsseitige Tafeln, F. 62–63°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Zinkchloridverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot \text{ZnCl}_2$ . Aus äth. Lsgg. der Komponenten als weißer Nd. erhalten, wird von W. hydrolysiert. Pikrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Orangerote Krystalle aus Bzl., F. 170°, ll. in Essigäther, wl. in Bzl., Ä., PAe. — Dibenzoylverb.,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$ . Prismen aus A., F. 214°. — Dinitroverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ . Mit  $\text{NaNO}_2$  in essigsaurer Lsg. erhalten. Tafeln aus PAe., F. 88–89°. — Tetrahydroglyoxalin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ . Mit 30%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$  in alkoh. Lsg. dargestellt. Tafeln aus A., F. 107–108°, l. in den organ. Lösungsmm. Pikrat, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 137°.

Zerlegung der dl-Base. 2,1 g der Base, in wenig Ä. gel., wird mit 5,3 g d- $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäure in 18,5 ccm W. versetzt, die viscose M. wird beim Behandeln mit Ä. fest. Ausbeute 3,3 g. Das Salz wird aus A. umkrystallisiert und mit  $\text{NH}_3$  zers.  $\alpha\beta,\gamma$ -Di-p-tolylamino-n-butan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ , Tafeln aus A., F. 87–88°, weniger l. in A. und PAe. als die dl-Base.  $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ ,  $[\text{M}]_D^{20} = +268^\circ$  in A. (c = 3,35). Chlorhydrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}$ , Nadeln aus W. +

etwas HCl. — *l*- $\beta$ - $\gamma$ -*Di-p*-tolylamino-*n*-butan,  $C_{18}H_{24}N_2$ , aus den leichter l. Anteilen des Bromcamphersulfonats isoliert und durch wiederholte Krystallisation aus PAe. und A. gereinigt. Tafeln aus A., F. 87–88°.  $[\alpha]_D^{20} = -98^\circ$ ,  $[M]_D^{20} = -263^\circ$  in A. ( $c = 3,33$ ). Chlorhydrat,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$ , Nadeln aus sehr verd. HCl. — Gleiche Gewichtsteile d- und l-Base ergaben, in A. vermisch und konz., die dl-Base zurück.

*meso*- $\beta$ - $\gamma$ -*Di-p*-tolylamino-*n*-butan,  $C_{18}H_{24}N_2$ . Die Bzl.-Mutterlauge des dl-Pikrats (vgl. oben) wird mit  $NH_3$  zers., die rohe *meso*-Base in A. gel. und mit HCl eingedampft, der Rückstand mehrmals mit wenig w. A. extrahiert und mit  $NH_3$  zers. Tafeln aus PAe., F. 57–58°, leichter l. als die dl-Base. Das Bromcamphersulfonat bleibt auch bei mehrfachem Krystallisieren aus A. unverändert. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$ , Nadeln aus verd. A., F. 229–230°. — *Dibenzoylverb.*,  $C_{22}H_{20}O_2N_2$ , Krystalle aus A., F. 193–194°. — *Dinitrosoverb.*,  $C_{18}H_{22}O_2N_4$ , gelbliche Tafeln aus  $CH_3OH$ , F. 146–147°, weniger l. in  $CH_3OH$  als die dl-Verb. Liefert beim Erhitzen der Eg.-Lsg. mit konz. HCl unter teilweiser Zers. die *meso*-Base zurück. — *Tetrahydroglyoxalin*,  $C_{18}H_{24}N_2$ . Nadeln aus A., F. 94°.

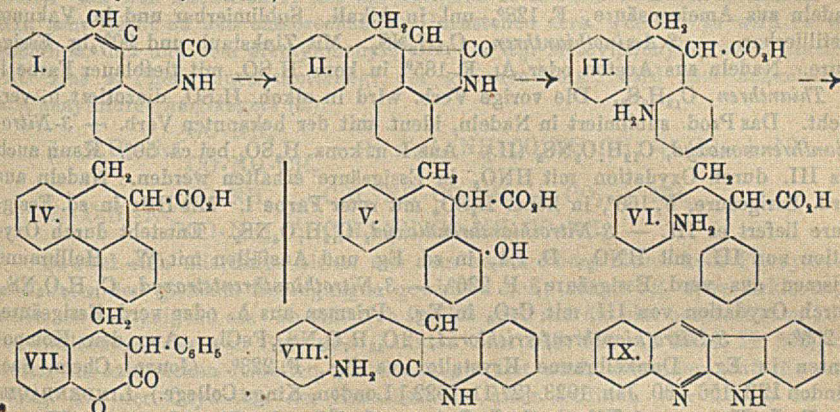
*3,5,7-Trimethylacridin*,  $C_{18}H_{15}N$ . Das Öl A (vgl. oben) wird mit Bzl. und Ä. von etwas anhaftendem Basengemisch befreit und der feste Rückstand aus W. mehrmals umkrystallisiert. Ist das Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}N \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , gelbe Nadeln, wl. in W. Die wss. Lsg. fluoresciert intensiv grün. Die Base wird mit  $NH_3$  abgeschieden. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 133–134°. Jodhydrat,  $C_{18}H_{15}N \cdot HJ$ , orangerote Nadeln aus W. Perchlorat, hellgelbe Krystalle, wl. in W. Die verd. alkoh. Lsg. fluoresciert grün. Dichromat, gelber Nd. Pikrat, gelbes Pulver, F. 225–226°. Nitrat,  $C_{18}H_{15}N \cdot HNO_3$ , gelbe Nadeln aus W. *Jodmethylat*,  $C_{17}H_{13}NJ$ , scharlachrote Nadeln aus W., wl. in k. A. und W. — Synthese des *3,5,7-Trimethylacridins*. 10 g *p*-Toluidin und 6 ccm Acetaldehyd werden bis zur Rotfärbung auf dem Wasserbad erhitzt, 15 g *p*-Toluidin und 9 ccm konz. HCl zugegeben und 9 Stdn. auf dem Sandbad erhitzt, dann in verd. HCl gegossen. Der Nd. liefert aus h. W. 0,35 g Chlorhydrat, daraus die Base, F. 133°. — Die Acridinverb. bildet sich auch in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von obiger dl-Base mit *p*-Toluidin (180–220°, 40 Stdn.). — In etwas größerer Menge kann man sie erhalten, wenn das zu Anfang gegebene Gemisch von Dichlorbutan und Toluidin 60 Stdn. auf 140–150° oder 40 Stdn. auf 180–220° erhitzt wird. Die B. der Diaminbasen tritt dabei ganz zurück. (Journ. Chem. Soc. London 123. 97–105. Jan. 1923. [13/12. 1922.] Birmingham, Univ. Edgbaston.) LINDENBAUM.

E. Kirchner, *Eine neue Synthese von Dihydrophenanthrenderivaten*. Zur synthet. Aufklärung der Konst. des Colchicins hat Vf. eine Synthese von *Dihydrophenanthrencarbonsäuren* ähnlich der PSCHORRSchen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 496) Phenanthrensynthese ausgearbeitet. Er hydriert aus Benzaldehyd u. Oxindol gewonnenes *Benzaloxindol* (I) zu II., spaltet zur Aminosäure III. auf, diazotiert und schließt den Ring zu IV. Die Synthese geht anscheinend nicht so glatt wie die von PSCHORE, die Ausbeute an IV. wird durch die bei der Diazotierung erfolgende gleichzeitige B. der Oxysäure V. beeinträchtigt, die bei der Vakuumdest. in ihr Lacton, das *Benzylisocumaranon*, übergeht. — An Stelle von Benzaldehyd können auch dessen Oxy- u. Methoxyderivv. Verwendung finden. Wird bei der Synthese von  $\alpha$ -Phenyl-*o*-aminohydrozimtsäure (VI.) ausgegangen, so entstehen neben wenig IV. mehrere andere Prodd., aus denen sich das Lacton der  $\alpha$ -Phenyl-*o*-oxyhydrozimtsäure, das  $\alpha$ -Phenyl*ldihydrocumarin* (VII.), aus A. F. 122–123°, isolieren ließ. — Kondensation, ausgehend vom *o*-Nitrobenzaldehyd, führte statt zum erwarteten *o*-Aminobenzylloxindol (VIII.) weiter zum *peri-Chindolin* (IX.).

Versuche. *Benzylloxindol*,  $C_{12}H_{11}ON$  (II.). Aus I. in Ä. + Eg. mit  $H_2$  + Pd-Schwarz. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 130°. Es wurde analog MARSCHALK



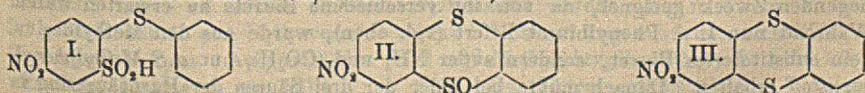
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 583; C. 1912. I. 1382) durch Erhitzen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ( $170^\circ$ , 4 Stdn.) aufgespalten zu  $\alpha$ -Benzyl-o-aminophenyllessigsäure (III.). Da die freie Säure bald wieder W. abspaltet, wurde ihr Na-Salz mit  $\text{NaNO}_2$  in k. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diazotiert und nach Zufügen von Cu-Pulver auf  $50^\circ$  erwärmt ( $\text{N}_2$ -Entw.). Das Reaktionsprod. wurde mit  $\text{NH}_3$  in einen sauren u. einen neutralen Anteil zerlegt. Der saure Anteil ging im Hochvakuum von  $170$ – $270^\circ$  über u. enthielt in k.  $\text{NH}_3$  II. Dihydrophenanthrencarbonsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$  (IV.), aus PAe. F.  $127$ – $130^\circ$ , Ausbeute ca. 15%. Mit  $\text{CaO}$  dest. ergab sie Phenanthren. Außerdem befand sich im sauren Anteil das in k.  $\text{NH}_3$  unl. Benzylisocumaranon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F.  $58$ – $59^\circ$ . — Der neutrale Anteil enthielt eine Verb.  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (?), aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbliche Krystalle, F.  $225^\circ$ , l. in h.  $\text{NaOH}$ .



*o*-Nitrobenzaloxindol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Zu 8,8 g Oxindol u. 14 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 150 ccm sd. Bzl. werden ca. 0,5 ccm Piperidin gegeben. Sofort erfolgt Farbumschlag in Rot, nach 10 Minuten dauerndem Erwärmen kommen beim Abkühlen Krystalle. Rotgelbe Nadeln aus A, F.  $225^\circ$ ; swl. in Bzl. u. Ä. Ausbeute 12 g. — 5 g davon in 100 ccm Eg. bei Ggw. von Pd-Schwarz mit  $\text{H}_2$  geschüttelt nehmen ca. 4 Mol.  $\text{H}_2$  auf. Aus dem Rückstand nach Eindampfen des Eg. im Vakuum wurde über das Hydrochlorid, F.  $280^\circ$ , das Chindolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (IX), erhalten. Fast unl. in den meisten Lösungsm., F. oberhalb  $290^\circ$ . Acetylderiv., aus Eg. weiße Nadeln, F.  $185^\circ$ . (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 154–61. 22/4. Göttingen, Univ.-Lab.)

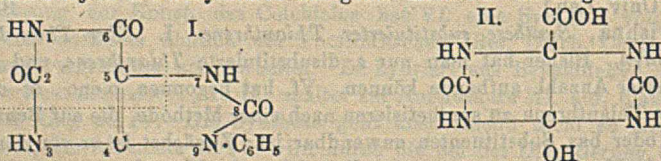
BEHRLE.

Sri Krishna, *Synthese substituierter Thianthrene*. I. Über Thianthren und Nitrothianthren. Bisher hat man nur s. disubstituierte Thianthrene, und auch nur in beschränkter Anzahl, aufbauen können. Vf. hat begonnen, mono-, di- oder polysubstituierte Thianthrene zu synthetisieren nach einer Methode, die auf Benzolderivv. mit sauren oder bas. Substituenten anwendbar ist. Zunächst ist er von der 6-Chlor-3-nitrobenzolsulfinsäure ausgegangen, die sich mit Phenylmercaptannatrium zu 3-nitro-2-sulfinodiphenylsulfid (I) kondensiert. Dieses liefert durch Anhydrisierung zunächst das Sulfoxyd II, dann 3-Nitrothianthren (III). Aus dem zugehörigen Amin kann durch Eliminierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe das Thianthren selbst erhalten werden. Die Methode ist von umfassender Verwendungsfähigkeit und zeigt, daß die  $\text{NO}_2$ -Gruppe die B. des Thianthrenringes nicht verhindert (vgl. RAY, Journ. Chem. Soc. London 119. 1962; C. 1922. I. 818).



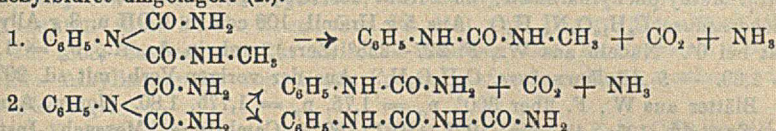
Versuche. *6-Chlor-3-nitrobenzolsulfinsäure*,  $C_6H_4O_4NClS$ . 20 g *6-Chlor-3-nitrobenzolsulfochlorid* (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3194) werden mit einer Lsg. von 50 g  $Na_2SO_3 \cdot 9H_2O$  in 75 ccm W. 3 Stdn. unter Kühlung geschüttelt, von Zeit zu Zeit wird etwas NaOH zugegeben. Nach dem Filtrieren wird mit konz. HCl angesäuert. Platten aus W., F. 139°. — *4-Nitro-2-sulfinodiphenylsulfid*,  $C_{12}H_9O_4NS_2$  (I). Eine Lsg. von 22 g der vorigen Verb. und 4 g NaOH in 50 ccm W. wird in eine sd. Lsg. von 11 g Phenylmercaptan und 4 g NaOH in 25 ccm W. eingetragen. Das Filtrat wird mit Eisw. verd. und angesäuert. Citronengelbe Nadeln aus Chlf. oder A., F. 135°, ll. in verd. Alkali. — *3-Nitrothianthren*,  $C_{12}H_7O_2NS_2$  (III). 20 g der vorigen Verb. werden in 75 ccm konz.  $H_2SO_4$  gel. u. die violettblaue Lsg. nach ca. 25 Min. in 500 ccm W. gegossen. Orangefarbene Nadeln aus Ameisensäure, F. 128°, unl. in Alkali. Sublimierbar und im Vakuum destillierbar. — *3-Aminothianthren*,  $C_{12}H_9NS_2$ . Mit Zinkstaub und 90%ig. Essigsäure. Nadeln aus Aceton oder A., F. 185°, in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefblauer Farbe l. — *Thianthren*,  $C_{12}H_8S_2$ . Die vorige Verb. wird in alkoh.  $H_2SO_4$  diazotiert u. verköcht. Das Prod. sublimiert in Nadeln, ident. mit der bekannten Verb. — *3-Nitrothianthrenmonoxyd*,  $C_{12}H_7O_3NS_2$  (II). Aus I. u. konz.  $H_2SO_4$  bei ca. 50°. Kann auch aus III. durch Oxydation mit  $HNO_3$  in Essigsäure erhalten werden. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 166°, in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l. Mit HBr in sd. Essigsäure liefert es III. — *3-Nitrothianthrendioxyd*,  $C_{12}H_7O_4NS_2$ . Entsteht durch Oxydation von III. mit  $HNO_3$ , D. 1,4, in sd. Eg. und Ausfällen mit W. Hellbraune Prismen aus verd. Essigsäure, F. 226°. — *3-Nitrothianthrentetroxyd*,  $C_{12}H_7O_6NS_2$ . Durch Oxydation von III. mit  $CrO_3$  in Eg. Prismen aus A. oder verd. Essigsäure, F. 255°. — *3-Nitrothianthrenferrichlorid*,  $2C_{12}H_7O_4NS_2 \cdot FeCl_3$ . Aus den Komponenten in Eg. Dunkelbraune Krystalle aus Eg., F. 223°. (Journ. Chem. Soc. London 123. 156—60. Jan. 1923. [27/11. 1922.] London, Kings College.) LINDENBAUM.

F. J. Moore und Elisabeth S. Gatewood, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige phenylsubstituierte Harnsäuren*. (4. Mitteilung über Purine.) (3. vgl. MOORE u. THOMAS, Journ. Americ. Chem. Soc. 40. 1120; C. 1918. II. 712.) Bei der Oxydation der Harnsäure mit alkal.  $H_2O_2$  ist niemals Biuret aufgefunden worden, während es mit alkal.  $KMnO_4$  leicht entsteht (vgl. BEHREND u. SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 365. 21; C. 1909. I. 1398), wahrscheinlich aus intermediär gebildeter Allantoxansäure. Nun wurde von RUTH THOMAS (unveröffentlicht) inzwischen gefunden, daß aus *9-Phenylharnsäure* (I) mit alkal.  $H_2O_2$  außer  $NH_3$ ,  $(CO_2H)_2$  und Phenylharnstoff a. *Phenylbiuret* u. ferner eine damit isomere Verb. (F. 198°) erhalten wird, die mit  $NH_3$  in a. Phenylbiuret übergeht. Hier war die Möglichkeit gegeben,



eine Beziehung zwischen der  $KMnO_4$ - u. der  $H_2O_2$ -Oxydation aufzufinden; denn wenn es gelang, aus irgend einer substituierten Phenylharnsäure ein substituiertes Biuret zu gewinnen, dann mußte sich auch eine Entscheidung über den Angriffspunkt des Oxydationsmittels u. die Aufspaltung des Ringes treffen lassen. Vff. haben daher außer der Säure I. noch die *7-Methyl-9-phenylharnsäure* und die *1,3-Dimethyl-9-phenylharnsäure* mit  $H_2O_2$  oxydiert. Besonders die letztere schien für den vorliegenden Zweck geeignet, da von ihr verschiedene Biurete zu erwarten waren. Während nun I. a. Phenylbiuret liefert (vgl. oben), wurde aus den Methylderiv. kein substituiertes Biuret, sondern außer  $NH_3$  und  $(CO_2H)_2$  nur  $\alpha, \beta$ -Methylphenylharnstoff erhalten. Danach müßte bei jeder der drei Säuren der Harnsäurerung in

anderer Richtung aufgespalten worden sein, was mit der sonst beobachteten Übereinstimmung der substituierten Harnsäuren mit ihrer Muttersubstanz in fast allen Abbaurkk. nicht im Einklang steht. Zu einer befriedigenden Erklärung gelangt man, wenn man die eingangs erwähnte Tatsache heranzieht, daß das *a*. Phenylbiuret wahrscheinlich seine Entstehung dem neuen Isomeren verdankt, u. daß dieses mit ziemlicher Gewißheit (vgl. nachst. Ref.) als das wahre *s*. Phenylbiuret anzusehen ist an Stelle des von SCHIFF (LIEBIGS Ann. 352. 73; C. 1907. I. 954) als solches bezeichneten. Nimmt man nämlich an, daß die Sprengung des Harnsäureringes bei den drei Säuren in gleicher Weise zwischen 2 u. 3, 4 u. 5, 5 u. 7 erfolgt, so bildet sich aus *I*. *s*. Phenylbiuret, aus den Methylderiv. das gleiche Methylphenylbiuret. Da nun nach SCHIFF die am mittleren N-Atom substituierten Biurete mit  $\text{NH}_3$  sehr leicht zu den entsprechenden Harnstoffen zers. werden, so wird es verständlich, daß aus dem Methylphenylbiuret der  $\alpha,\beta$ -Methylphenylharnstoff entsteht (1.). Das *s*. Phenylbiuret unterliegt der gleichen Zers., wird aber nebenher in *a*. Phenylbiuret umgelagert (2.):

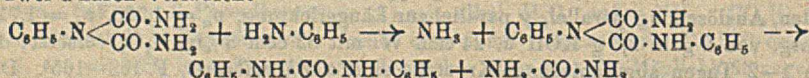


Obwohl sich allerdings bisher aus dem neuen Phenylbiuret kein Phenylharnstoff unter den gleichen Bedingungen gewinnen ließ, sehen Vff. diese Erklärungsweise als befriedigend an. Es läßt sich freilich auch auf die hier besprochenen Fälle die Erklärungsweise von BEHREND (LIEBIGS Ann. 333. 141; C. 1904. II. 896), die durch die zahlreichen Arbeiten von BILTZ gestützt wird, anwenden, daß die erste Wrkg. bei der Oxydation der Harnsäure in einer Addition von 2(OH) an die Doppelbindung zwischen 4 und 5 unter B. von Harnsäureglykol besteht, welches sich weiter in die *s*. gebaute Oxyglykolorilcarbonsäure (II.) umlagert, die dann der Aufspaltung unterliegt. Notwendig ist diese Theorie hier nicht. Auch irgend ein Methylphenylderiv. der bekannten Oxydationsprodd. der Harnsäure kann nicht als Zwischenprod. betrachtet werden, da keines von ihnen so leicht  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  liefert.

Versuche. Oxydation der 9-Phenylharnsäure (I.). Die Säure wurde nach FISCHER (Unterss. in der Puringruppe 1907. 543) dargestellt. Rechteckige Platten, Auslöschung parallel,  $\gamma$  parallel zur Längsrichtung,  $n_\alpha = 1,525$ ,  $n_\gamma = 1,717$ . — Lsg. von 2 g in 2,3 g KOH u. 24 ccm W. mit 52 ccm 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt; die nach 1–2 Tagen abgeschiedenen Krystalle sind *a*. Phenylbiuret, F. 163–165°. Das Filtrat gibt durch Ansäuern das *neue* Phenylbiuret, F. 196–197,5° (vgl. nachst. Ref.). Die Mutterlauge liefert durch Verdunsten Phenylharnstoff, F. 147°. Im Filtrat ist  $(\text{CO}_2\text{H})_2$  nachweisbar. — Oxydation der 7-Methyl-9-phenylharnsäure. 7-Methyl-9-phenylpseudoharnsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$ . Zu einer Lsg. von 5 g 7-Methyluranyl (Darst. vgl. BILTZ, LIEBIGS Ann. 413. 23. 29. 46; C. 1917. I. 378) in 60 ccm n. KOH wird 5 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  gesetzt, Temp. 0–5°. Das Filtrat wird mit HCl gefällt. Ausbeute 7 g, schm. bei 245–250° zu einer gelben Fl. Bildet mit der 7-Methylharnsäure den zweiten Fall einer Pseudoharnsäure, die nicht zu einer tiefroten Fl. schm. K-Salz leichter l. als das der 9-Phenylpseudoharnsäure. Nadeln,  $n_\alpha = 1,636$ ,  $n_\gamma = 1,714^+$ . — 7-Methyl-9-phenylharnsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4$ . Aus 3 g der vorigen Verb. mit 600 ccm sd. 35%ig. HCl durch Einkochen auf  $\frac{1}{8}$  des Vol. Nadeln aus W., F. über 295°,  $n_\alpha = 1,557$ ,  $n_\gamma = 1,674^+$ . Gibt die Murexidrk. Beständig gegen sd. Alkali. — Zwecks Oxydation werden 0,5 g in 6 ccm W. und 2,2 g KOH mit 40 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt u. auf 40° bis zur Lsg. erwärmt, nach 3 Tagen im Luftstrom konz. Ausgeschieden wird  $\alpha,\beta$ -Methylphenylharnstoff, F. 145–150°, viereckige Platten,  $n_\alpha = 1,513$ ,  $n_\gamma = 1,636$ . Das Filtrat enthält  $(\text{CO}_2\text{H})_2$ . — Oxy-

dation der 1,3-Dimethyl-9-phenylharnsäure. 1,3-Dimethyl-9-phenylpseudo-harnsäure,  $C_{13}H_{14}O_4N_4$ . Aus 30 g Dimethyluramil (Darst. vgl. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3674; C. 1913. I. 515. 46. 3671; 1914. I. 235), 300 ccm n. KOH u. 30 g  $C_6H_5 \cdot NCO$  unterhalb  $4^\circ$ . Der Nd. wird filtriert und mit verd. HCl vorsichtig zers. Ausbeute 28–37 g. Platten aus W., F. 189–190° (rote Schmelze), Auslöschung 25–37°, Interferenzbild zweiachsig,  $n_\alpha = 1,525$ ,  $n_\gamma = 1,647$ . Läßt sich auch durch Methylieren von 9-Phenylharnsäure mit  $(CH_3)_2SO_4$  nach BILTZ (LIEBIGS Ann. 423. 186; C. 1921. III. 1016) darstellen. Hydrat,  $C_{15}H_{18}O_4N_4 \cdot H_2O$ , wird neben der wasserfreien Säure bei langsamer Krystallisation aus W. erhalten. Nadeln, F. unverändert,  $n_\alpha = 1,583$  parallel zur Längsrichtung,  $n_\gamma = 1,768^+$ ,  $1,800^-$ . — 1,3-Dimethyl-9-phenylharnsäure,  $C_{13}H_{14}O_3N_4$ . Aus der vorigen Verb. mit sd. HCl. Das Rohprod. wird durch sd. W. von etwas Pseudosäure befreit. Hexagonale oder rechteckige Platten, F. über 300°, wl. in W., A.,  $n_\alpha = 1,155^+$ ,  $n_\gamma = 1,684$ . Gibt die Murexidrk. — Mit  $H_2O_2$  in KOH oxydiert kommen nach 10 Tagen Krystalle von  $\alpha$ - $\beta$ -Methylphenylharnstoff, im Filtrat ist  $(CO_2H)_2$  nachweisbar. — 9-Allylpseudo-harnsäure,  $C_8H_{10}O_4N_4 \cdot H_2O$ . Aus 5 g Uramil, 100 ccm n. KOH u. 3 g Allylisocyanat bei  $0^\circ$ . Nadeln aus W., F. 227–228° (Zers.), unl. in A., Ä.,  $n_\alpha = 1,591$ ,  $n_\gamma = 1,69$ . — 9-Allylharnsäure,  $C_8H_8O_3N_4$ . Aus der vorigen Verb. mit sd. 20%ig. HCl. Blätter aus W., F. über 300°,  $n_\alpha = 1,75$ ,  $n_\gamma = 1,775$ , 1,80. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 135–45. Jan. 1923. [10/7. 1922.] Cambridge, Massach. Inst. of Technol.) LINDENBAUM.

Elisabeth S. Gatewood, Über ein drittes Phenylbiuret. (5. Mitteilung über Purine.) (4. vgl. vorst. Ref.) Von den beiden bekannten Phenylbiureten ist das von F. 165° zweifellos die a. Verb., wie auch aus ihrer B. aus Phenylcarbaminocyanid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$  (FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 812; nachf. Ref.), hervorgeht. Es gibt nicht die Biuretrk. Dem anderen Phenylbiuret, F. 190°, entdeckt von WEITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1743) hat SCHIFF (LIEBIGS Ann. 352. 73; C. 1907. I. 954) die s. Struktur  $NH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$  zuerteilt, weil es die Biuretrk. gibt und diese nach seinen Unters. davon abhängig ist, daß beide  $NH_2$ -Gruppen unbesetzt sind. SCHIFF hat auch gezeigt, daß, während das a. Phenylbiuret mit Anilin in n. Rk. s. Diphenylbiuret gibt, die Verb. von F. 190° bei der gleichen Behandlung unter B. von s. Diphenylharnstoff zers. wird. Die Rk. dürfte in zwei Phasen verlaufen:

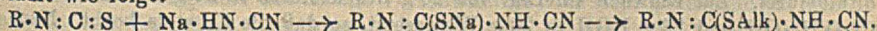


Die Abstoßung der nicht substituierten Gruppe —  $CO \cdot NH_2$  scheint eine typ. Eigenschaft am mittleren N-Atom substituierter Biurete zu sein. Im Verlauf der vorigen Arbeit wurde nun aus 9-Phenylharnsäure eine mit den beiden bekannten Phenylbiureten isomere Verb. (F. 198°) erhalten, deren wichtigste Eigenschaft außer der Biuretrk. ihr Übergang in a. Phenylbiuret bei der Einw. von  $NH_3$  oder verschiedenen organ. Basen ist. Es liegt keine OH-Ionenrk. vor, denn Alkalien üben die gleiche Wrkg. nicht aus oder höchstens unvollkommen in Ggw. von  $H_2O_2$ . Anilin liefert s. Diphenylbiuret, offenbar geht Isomerisation zu a. Phenylbiuret voraus. Nach den in der vorigen Mitteilung gegebenen theoret. Erörterungen ist die neue Verb. wohl das echte s-Phenylbiuret. Daß sie von  $FeCl_3$  nicht gefärbt wird, spricht gegen die Enolform  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(OH) : NH \cdot CO \cdot NH_2$ ; auch die Formel  $HN : C(OC_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  kommt wegen der B. aus 9-Phenylharnsäure nicht in Frage, ebensowenig eine Ringstruktur, denn die Biuretrk. erfordert die freien  $NH_2$ -Gruppen. Man könnte auch an physikal. Isomerie denken. Die Frage der Struktur des dritten Isomeren muß vorläufig offen bleiben.

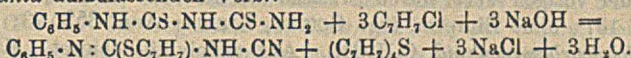
Verss. a. Phenylbiuret, Schuppen, F. 165°, l. in W., A., Ä., n. Alkali, wl. in

verd. HCl.  $n_D = 1,572$ ,  $n_D = 1,67$ . — *Weith's Phenylbiuret*, Prismen, F.  $190^\circ$ , ll. in h. W., A., Auslöschung  $32-34^\circ$ ,  $n_D = 1,532$ ,  $n_D = 1,649$  +. Wird von  $\text{NH}_3$  nicht verändert. — *Neues Phenylbiuret*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus 9-Phenylharnsäure (vorst. Ref.). Nadeln F.  $196-198^\circ$  (Zers.), l. in h. W., A., Auslöschung  $32-33^\circ$ ,  $n_D = 1,559$ ,  $n_D = 1,73$  +. Wird in sd. W. von folgenden Basen in a. Phenylbiuret umgewandelt:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JOH}$ , nicht aber von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Pyridin. Wird auch von w. verd. HCl nicht verändert. In alkal. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Kälte erfolgt leicht Umwandlung in a. Phenylbiuret. Von ultraviolettem Licht werden weder a. noch neues Phenylbiuret verändert. — Verss., s. Phenylbiuret aus Anilin-N-dicarbonsäureester (DIELS und NAWIASKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3681; C. 1904. II. 1494) und  $\text{NH}_3$  zu synthetisieren, hatten keinen Erfolg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 146 bis 150, Jan. 1923. [10/7. 1922.] Cambridge, Massach. Inst. of Technol.) LINDENB.

Emil Fromm, *Synthesen mit Cyanamid*. Gemeinsam mit Hermann Wenzl, Darstellung von Thiocarbamincyaniden, Carbamincyaniden und Biureten. Die von WUNDERLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 448) und HECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 1658) beobachtete Rk. zwischen Senfölen und Na-Cyanamid mit nachfolgender Alkylierung ist von diesen Forschern falsch gedeutet worden und verläuft wie folgt:



Denn bei Verwendung von Phenylsenföl und Benzylchlorid ist das Reaktionsprod. ident. mit der von FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28 1302) aus Phenylthiobiuret, Benzylchlorid und  $\text{NaOH}$  erhaltenen und als *N-Phenyl-S-benzyl-ps-thiocarbamincyanid* aufzufassenden Verb.:



Benzylchlorid wirkt also sowohl alkylierend als entschwefelnd. Ersetzt man es durch das noch kräftiger entschwefelnde Äthylencchlorhydrin, so erhält man sowohl aus dem Phenylsenföl-Cyanamidprod. wie aus Phenylthiobiuret 3 schwefelfreie Reaktionsprod.: *Phenylcarbamincyanid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$ , s. *Diphenylharnstoff*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO}$ , und *Triphenylisomelamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CN})_3$ . Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

1.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + 2\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl} + 2\text{NaOH} = \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + (\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{S} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 1a.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{S}$
2.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
- 2a.  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CO} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
3.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$
- 3a.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

Dem Phenylthiobiuret wird  $\text{H}_2\text{S}$  entzogen (1.), das resultierende *Phenylthiocarbamincyanid* wird zu Phenylcarbamincyanid hydrolysiert (1a.), dann wird die CN-Gruppe verseift (2.), der Phenylharnstoff geht leicht in Diphenylharnstoff über (2a.); Verseifung der CN-Gruppe des Phenylthiocarbamincyanids ergibt Phenylthioharnstoff (3.), der zu Phenylcyanamid entschwefelt wird (3a.); dieses polymerisiert sich. — Da es gelingt, die Rkk. 2. bis 3a. fast ganz zu unterdrücken, und Arylthiobiurete bequem darstellbar sind, so sind nunmehr auch die *Arylcarbamincyanide* eine leicht zugängliche Körperklasse.

Verss. *Phenyl-ps-thiocarbamincyanidnatrium*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{SNa}$ . Zu 20 g Na-Cyanamid in 25 ccm W. werden 25 g Phenylsenföl und 20 ccm absol. A. gegeben und gekühlt, dann noch kurz erwärmt. Das Salz wird mit A. und Ä. gewaschen. Blättchen, ll. in W., wl. in organ. Lösungsm. — *Phenylthiocarbamincyanid*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ . Durch Zers. des Na-Salzes mit Essigsäure. Weißer Nd., nicht umkristallisierbar,

zers. sich bei 90°, schm. unscharf bei ca. 105°. — *N-Phenyl-S-benzyl-ps-thiocarbaminamid*,  $C_{15}H_{13}N_3S$ . Aus dem Na-Salz, gel. in wenig W., mit Benzylchlorid + A.; nach kurzem Kochen wird mit wenig W. verd. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 189—190° (vgl. FROMM, l. c.). — Spaltung des Phenylthiocarbaminacyanids. 1. *Phenylcarbaminacyanid*,  $C_8H_7ON_2$ . 10 g Na-Salz, 20 ccm 10%ig. NaOH, 8 g  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot OH$  werden erhitzt, mit starkem A. versetzt, NaCl abfiltriert, Lsg. im Vakuum eingengt, Nd. aus W. + HCl umgel. F. 123—124°. — 2. *s. Diphenylharnstoff*,  $C_{12}H_{12}ON_2$ . Ebenso mit 50 ccm 10%ig. NaOH und 10 g  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot OH$ . Die wss. Lsg. wird mit Ä. extrahiert, der Ä.-Rückstand getrocknet und mit Chlf. gefällt. Krystalle aus verd.  $CH_3OH$ , F. 235°. — 3. *Triphenylisomelamin*,  $(C_6H_5N_2)_3$ . Mit überschlüssiger 20%ig. NaOH und 15 g  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot OH$ . Nach dem Ausäthern wird die wss. Lsg. angesäuert und ausgeäthert. Der Ä. hinterläßt eine kolophoniumartige M., die mit Chlf. behandelt und aus A. umkrystallisiert wird. Krystallin. Pulver. — Spaltung von Phenylthiobiuret. 1. *Diphenylharnstoff*. 21 g werden in 30 g W. und 24 g NaOH gel., h. mit 48 g  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot OH$  versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt. Das Prod. wird ausgeäthert. F. 235°. — 2. *Triphenylisomelamin*. Wie bei 1. Die ausgeätherte Fl. wird angesäuert und ausgeäthert, der Ä.-Rückstand wie oben behandelt. F. 169—179°. — *Phenylcarbaminacyanid* aus Phenylthiobiuret. Zur schwach sd. Lsg. von 20 g des letzteren in 20 g A. werden 32 g  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot OH$  und 22 g KOH in 20 g W. gesetzt, so daß die Fl. stets kocht. Nach dem Abkühlen wird das gleiche Vol. Eisw. zugesetzt, mit Tierkohle gereinigt und mit HCl angesäuert. Zur Reinigung wird das Prod. aus 5%ig. NaOH + HCl umgefällt. Krystalle, F. 124°. — *a. Phenylbiuret*,  $C_8H_9O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus der vorigen Verb. durch Erhitzen mit sehr verd.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus verd. A., F. 167°, ohne Biuretrk. (vgl. SCHIFF, LIEBIGS Ann. 352. 73; C. 1907. I. 954). — *p-Tolylcarbaminacyanid*,  $C_9H_9ON_2$ . Aus p-Tolylthiobiuret. Krystalle aus verd. A., F. 142. — *p-Tolylbiuret*,  $C_9H_{11}O_2N_2$ . Krystalle aus verd. A., F. 199—200° (Zers.). — *p-Phenylcarbaminacyanid*,  $C_{10}H_{11}O_2N_2$ . Aus p-Phenylthiobiuret. F. 131° aus 5%ig. NaOH + HCl. — *o-Anisylcarbaminacyanid*,  $C_9H_9O_2N_2$ . Aus o-Anisylthiobiuret. Zers. sich bei 115°. — *Äthylphenylcarbaminacyanid*,  $C_{10}H_{11}ON_2$ . Aus Äthylphenylthiobiuret. Blättchen aus der alkal. Lsg. + HCl, F. 142° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 804—13. 11/3. [23/1.] 1922.) LINDENBAUM.

E. Preiswerk, *Über Isopropylmalonsäurederivate und sterische Hinderung*. Die schwierigere Substituierbarkeit eines in der Nähe der Isopropylgruppe stehenden Substituenten durch einen zweiten wurde bisher erklärt durch sterische Hinderung, verursacht durch die verzweigte C-Kette der Isopropylgruppe. Bei Arbeiten über *Isopropylmalonester*, *Isopropylcyanessigester* und *Isopropylbarbitursäure*, deren Alkylierbarkeit gegenüber den Äthyl- oder n-Propylverb. nach dem stereochem. Standpunkt hätte geringer sein müssen, fand Vf. Abweichungen. Während Isopropyläthylmalonester nach den Angaben der Literatur durch Äthylieren von Isopropylmalonester nicht darstellbar ist, gelingt die Einführung von  $C_2H_5$  in Isopropylcyanessigester recht gut; Isopropylbarbitursäure läßt sich leichter alkylieren als die entsprechenden Monoäthyl- oder n-Propylbarbitursäuren. Die Erklärung für dieses so völlig verschiedene Verhalten gleichkonstituierter Deriv. findet Vf. in den Aciditätsunterschieden der genannten Verb. Barbitursäure ist eine ziemlich starke Säure; durch Eintritt einer Alkylgruppe wird ihre Acidität erheblich geschwächt u. hierdurch eine Verringerung der Stabilität der Enoldoppelbindung der Barbitursäure bedingt, d. h. eine Erleichterung der Einführung eines Substituenten im Vergleich zur freien Barbitursäure. Der Eintritt der Isopropylgruppe in die Barbitursäure drückt deren Acidität bedeutend herab, infolgedessen läßt sich die Säure jetzt leicht alkylieren; allerdings ist die Einführung einer zweiten Isopropylgruppe auch hier schwieriger. Vf. führt dies auf die besonderen Eigenschaften des Halogenalkyls

zurück. Im Falle des weniger sauren Cyanessigesters ist die Abschwächung der Acidität durch Eintritt einer Isopropylgruppe bedeutungslos; da sich weniger saure Methylenverb. leicht alkylieren lassen, ist auch Isopropylcyanessigesters alkylierbar. Die Acidität des Malonesters reicht für eine Alkylierung aus, wird sie aber abgeschwächt durch Eintritt der Isopropylgruppe, so ist der substituierte Ester nicht mehr alkylierbar. So läßt sich Malonamid nur in Monoäthylmalonamid verwandeln, da die Acidität des an sich schon schwach sauren Esters durch Eintritt der  $\text{NH}_2$ -Gruppe noch weiter verringert wird. Man kann die Nichtalkylierbarkeit des Isopropylmalonesters also erklären, ohne die Annahme sterischer Hinderung zu machen.

Experimentelles. Die Äthylierung von Isopropylmalonester durch Einw. von Äthylbromid auf Isopropylmalonester +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  bei  $80^\circ$  gelang nicht. *Isopropylmethylbarbitursäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ , durch Erwärmen von Isopropylbarbitursäure in  $\text{NaOH}$  (6,7%ig.) und  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $40^\circ$  unter Rühren, farblose Krystalle, F. 186 bis  $187^\circ$ , l. besonders in w. A., wl. in W. — *Isopropylallylbarbitursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_3$ , analog vorigem bei  $25$ – $30^\circ$ , Krystalle, F.  $137$ – $138^\circ$  wl. in W., l. in A., Ä. u. Bzl., l. unverändert in k. verd.  $\text{NaOH}$ , hieraus schon durch  $\text{CO}_2$  unverändert abscheidbar. — *Diisopropylbarbitursäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$ , analog vorigem, bei  $55$ – $60^\circ$  gehalten, bis das Sieden aufgehört hat infolge Verschwindens von Isopropylbromid (48 Stdn.) aus A. mit Essigsäure angesäuert umkrystallisiert, F. über  $230^\circ$  unter Zers., swl. in W., wl. in A., unverändert l. in k. verd.  $\text{NaOH}$ . unl. in Dicarbonat. (Helv. chim. Acta 6. 192–98. 1/2. 1923. [Dezember 1922.] Basel, Wissenschaftl. Lab. d. F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G.)

HABERLAND.

Sigmund Fränkel, Otto Herschmann und Charlotte Tritt, *Über Halogen-derivate des Chinins*. Im Gegensatz zur Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Chinin, wobei Chininmonochlorid gewonnen wird, entstehen mit  $\text{PBr}_5$  zwei isomere *Chinintribromide*. Mit  $\text{PBr}_3$  findet unvollständige Rk. statt. Umsetzung von Chininchlorid mit  $\text{KBr}$  oder  $\text{KJ}$  gelingt nicht.

Experimentelles. Chininbase +  $\text{PBr}_5$ . 3 Mol. Base + 7 Mol.  $\text{PBr}_5$  in Chlf. unter Rückfluß erwärmt (7 Stdn.), keine deutliche B. von  $\text{HBr}$ . Abgeschiedene gelbbraune M. mit Eisw. extrahiert, wobei teilweise Lsg. erfolgte; aus der wss. Lsg. ließ sich kein reines einheitliches Br-Prod. isolieren. Die braune M. wird in A. + wenig  $\text{NH}_4\text{OH}$  gel., und in viel W. +  $\text{NH}_4\text{OH}$  gegossen, gelber Nd. in Bzl. gel., mit Ä. gefällt. Abscheidung eines braunroten Körpers, auf dem Filter verharzend; aus dem Filtrat wurde ein rotgelber Sirup erhalten, der allein weiterverarbeitet wurde. 1. Verf. Lösen in Aceton, ausfällen mit W., weißer krystallin. Nd. *Tribromid*  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OBr}_3$ , F.  $109^\circ$  (korr.),  $\alpha_D^{10} = +198^\circ$ , ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Aceton, Bzl., Chlf. und Eg., wl. in W., Ä., PÄ., Lg., Xylol und Toluol. — Rückstand der Mutterlauge in Chlf. gel., mit PÄ. gefällt, isomeres *Tribromid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OBr}_3$ , gelbe, rotstichige krystallin. M. F.  $235$ – $245^\circ$  (korr.),  $\alpha_D^{10} = +119^\circ$ , ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton, Chlf., Bzl., Amylalkohol und Eg., wl. in W., Ä., PÄ., Lg., Toluol und Xylol. — 2. Verf.: Lösen des Sirups in Chlf., eingießen in PÄ., Nd. in Aceton lösen, acetonischen Rückstand in Chlf. lösen, mit PÄ. fällen, wobei Körper mit F.  $235$ – $245^\circ$  und  $\alpha_D^{10} = +119^\circ$  ausfällt. Aus der eingeeengten Mutterlauge fällt auf Zusatz von PÄ. das isomere Prod. aus. — 3 Mol. Chininbase + 5 Mol.  $\text{PBr}_5$ , wie vorher behandelt, liefern harziges Reaktionsprod. Mit h. W. gel. kommt aus wss. Lsg. mit konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein *Chinintribromid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Br}_3$ , aus Chlf., mit PÄ. gefällt rosa gefärbter krystallin. Nd., F.  $217^\circ$ , l. in Bzl., Chlf. und A. — *Chinintribromid*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Br}_3$ , aus äquimolekularen Mengen Chinin +  $\text{PBr}_5$ , aus W. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gefällt, rosa, aus Bzl. mit Ä. oder PÄ. F.  $130^\circ$ . — Bei Verwendung von  $\text{PBr}_3$  wurde aus wss. Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein hellgelber, harziger Nd. erhalten, der durch Lösen in Chlf. und Füllen mit PÄ. eine weißgelbe krystallin. M. gab, aus

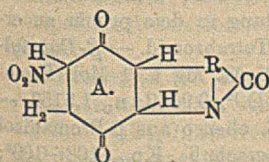
der ein einheitliches definierbares Bromid nicht zu erhalten war. — *Chininchlorid*,  $C_{20}H_{23}N_2OCl$ , in fast quantitativer Ausbeute aus salzsaurem Chinin (3 Tle.) in Chlf. und allmählich zugefügtem  $PCl_5$  (4 Tle.) in Chlf., Lösen des Harzes in Eisw., Fällen der wss. Lsg. mit  $NH_4OH$  nach Überschichten mit Bzl., dest. unter dauern dem Zusatz von trockenem Bzl., bis Destillat klar läuft. Aus der Bzl.-Lsg. erhält man das *Chlorid*  $C_{20}H_{23}N_2OCl + \frac{1}{2} C_6H_6$ , F.  $104^\circ$ , aus d. Mutterlauge mit Ä. reines Chlorid ohne Bzl. F.  $151^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 433—38. 7/2. 1923. [25/11. 1922.] Wien, Lab. d. LUDWIG-SPIEGLER-Stiftung.) HABERLAND.

**Hermann Leuchs** und **Heinz Zander**, *Über Umsetzungen der vier isomeren Brucinsulfosäuren. (Über Strychnosalkaloide, XXXVIII.)* (XXXVII. vgl. H. LEUCHS, WINKLER u. W. R. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3936; C. 1923. I. 345.) Während Brucinsulfosäure I mit k. verd.  $HNO_3$  ein isolierbares Chinon lieferte (LEUCHS u. GEIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3072; C. 1909. II. 1470), gaben die andern 3 nur rote Lsgg. eines solchen, dessen Ggw. aus der stärkeren Einw. von  $HNO_3$  beim nachträglichen Erhitzen hervorging. Dabei schieden sich aus Säure IV 70%, aus Säure II u. III 20—36% „Nitrochinonhydrate“  $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$  ab, isomer mit dem aus dem Chinon der Säure I gewonnenen Prod. (LEUCHS und FRICKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1244; C. 1922. III. 162). Einige von dessen Rkk. wurden auch bei dem Nitrochinon aus Säure II untersucht.

*Nitrochinonhydrat* aus Brucinsulfosäure II,  $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ , rote Lsg. in 5-n.  $HNO_3$  mit W. im Wasserbade erhitzt. Nd. aus  $KHCO_3$ -Lsg. mit 5-n.  $HNO_3$  gereinigt. Orangerote, sechseckige Prismen oder rechteckige Tafeln, Pulver dunkelgelb. In h. W. swl., beim Erkalten unvollständige Abscheidung. Wl. in verd., ll. in konz. Mineralsäure, auch in Alkalien, die leicht zers. — *Semicarbazon*,  $C_{22}H_{24}O_{10}N_3S$ , beim Kochen mit Semicarbazid, HCl in W. Citronengelbe Nadeln oder Prismen; bei  $100^\circ$  im Vakuum 2,66% Wasserverlust; swl. in W. und verd. Mineralsäuren, ll. in konz. HCl und Alkalien; in Laugen dunkelrot l. — *Aminohydrochinonchlorhydrat*,  $C_{21}H_{23}O_7N_3S \cdot HCl$ , aus dem Nitrochinonhydrat II mit Sn + konz. HCl (unter Übergang von  $\cdot CO_2H | HN$  in  $\cdot C(O), N$ ). Vorübergehend dunkelrote bis violette Färbung unter B. von Hydrochinon. Mit W. verd., entzint. Beim Eindampfen farblose Prismen, verloren lufttrocken bei  $100^\circ$  4,28% W.; in organ. Mitteln unl., in W. und verd. HCl zwl. Aus verd. HCl umkristallisierbar; ll. in konz. HCl u. Alkalien. In alkal. Lsg. durch Luftsauerstoff Oxydation unter Rotfärbung. — *Nitrohydrochinonhydrat* II,  $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ , aus Nitrochinonhydrat II mit halbgesätt.  $SO_2$  im Rohr bei  $100^\circ$ , auch in sd. W. mit  $SO_2$ -Gas. Schwarzviolette Prismen oder Nadeln, Pulver dunkelviolett. Verloren bei  $100^\circ$  3 Mol. Kristallw. In W. und verd. Säuren zwl., in konz. HCl dunkelviolett, in Alkalien dunkelblau ll. Verd.  $HNO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $H_2O_2$  und andere Oxydationsmittel bewirken sofort, Luftsauerstoff in alkal. Lsg. langsam Rückb. von Nitrochinonhydrat II. — *Diäthylester*,  $C_{25}H_{31}O_{10}N_3S$ , aus Nitrohydrochinonhydrat II in A. mit HCl (analog der Verb. aus Säure I), zuletzt Kochen. Rotviolette Nadeln, bei  $100^\circ$  getrocknet (12,39% Gewichtsverlust), fast unl. in A., zwl. in W. und verd. Mineralsäuren, ll. in Alkalien. In alkal. Lsg. langsam Rückoxydation zu Nitrochinonhydrat. — *Triacetylderiv.*,  $C_{27}H_{19}O_{13}N_3S$ , 2 Acetylreste substituieren die Hydrochinongruppe, für den dritten wird Ersatz des von der Isonitrogruppe an das  $\cdot N \cdot R$ -Atom zurückgewanderten H angenommen (vgl. LEUCHS u. FRICKER, l. c.). Gelber Nd., kurze Nadeln oder fünfeckige Tafeln, mit A., dann Eisw., zuletzt A. gewaschen. Lufttrocken Gewichtsverlust bei  $100^\circ$  7,74%. Unl. in organ. Mitteln, zwl. in W., ll. in 50%ig. Essigsäure. Mit Alkalien Verseifung. — *Nitrochinonhydrat aus Brucinsulfosäure* III,  $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ , rote Lsg. mit 5-n.  $HNO_3$  im Wasserbade erhitzt. Orangefarbene, sechsseitige Täfelchen, in verd.  $HNO_3$  beträchtlich l., swl. in h. W., daraus spitzige, vierseitige Tafeln. — *Nitrohydrochinonhydrat* III,  $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S +$



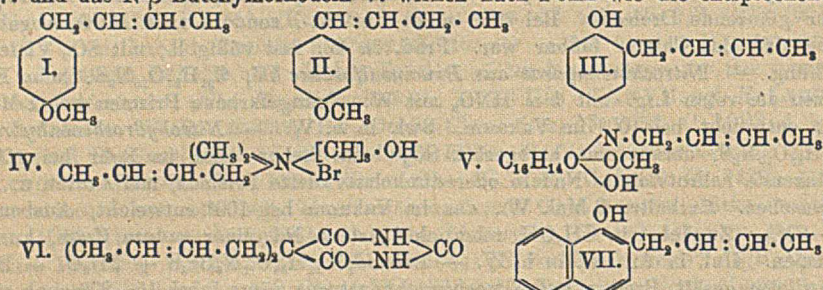
3H<sub>2</sub>O, aus Chinon mit halbgesätt. SO<sub>2</sub> und Erhitzen. Glänzende schwarzviolette Prismen oder längliche Blättchen, mit A. u. Ä. gedeckt. In h. W. etwas l., mehr in SO<sub>2</sub>, swl. in h. CH<sub>3</sub>OH. — *Chinonnitrit aus Brucinsulfosäure IV*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, HNO<sub>2</sub> + 5H<sub>2</sub>O, beim Lösen in 5-n. HNO<sub>3</sub> bei 0–10°. Leuchtend rote rautenförmige Tafeln, auf Ton abgepreßt. Sintern bei 100° stark, werden allmählich ohne zu schm. braun. In h. W. zll., daraus beim Einengen nicht abgeschieden. (Hydrolyse.) Bei Red. mit SO<sub>2</sub> B. von farblosem Hydrochinon, aus h. W. Prismen oder glänzende Dreiecke. Bei 100° nicht nur W., sondern auch HNO<sub>3</sub>-Abgabe, ohne daß das Chinon faßbar war. Prod. in W. fast völlig ll., mit SO<sub>2</sub> Violett-färbung. — *Nitrochinonhydrat aus Brucinsulfosäure IV*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, beim Erhitzen der roten Lsg. mit 5-n. HNO<sub>3</sub> mit W. Orangefarbene Prismen mit 1 Mol. W., entweicht bei 100° im Vakuum. Swl. in h. W. — *Nitrohydrochinonhydrat*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, daraus mit halbgesätt. SO<sub>2</sub> beim Stehen oder im Rohr bei 100°. Glänzende hellrotviolette Nadeln oder dunkelrotviolette Prismen, mit Aceton u. Ä. gewaschen. Enthalten 3 Mol. W., das im Vakuum bei 100° entweicht, Ausbeute 60–80%. Zunächst in CH<sub>3</sub>OH reichlich l., dann Nd. einer andern Form, kurze Prismen. Unl. in A., swl. in h. W. — *Bromid*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S + 2H<sub>2</sub>O. — Bei Einw. von gesätt. Bromw. auf Nitrochinonhydrat aus Säure I bei 15–20° auch mit Br + HBr bei 70–80°; gelbliche Täfelchen oder kurze Prismen, mit W., A. u. Ä. gedeckt. Lufttrocken analysiert. Verliert W. bei gewöhnlicher Temp. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Wl. in k. W., h. nur unter Zers. Wird an der Luft dunkler gelb, beginnt nach Bromnitromethan zu riechen. Scheidet aus KJ J ab. W. ist wahrscheinlich kein Krystallwasser, da SO<sub>2</sub> ohne Rückb. von Nitrohydrochinon Br entfernt. Mit wss. SO<sub>2</sub> erfolgt vielmehr B. der Verb. C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S, glänzende gelbe Täfelchen aus W., verloren lufttrocken bei 95° oder 130° 10,95 bezw. 11,1% W., kaum l. in A., swl. in h. CH<sub>3</sub>OH, daraus dreiseitige Tafeln. Ll. in NH<sub>3</sub>, in Na-Acetat zll., in verd. Säure wl. Aus h. 5-n. HNO<sub>3</sub> Prismen. Enthält noch eine Nitrogruppe. Geht mit Sn u. HCl sofort in Lsg. Daraus mit W. *Aminsals* C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S.HCl + 3H<sub>2</sub>O, Blättchen, W. entweicht selbst bei 130–150° nur langsam. Unl. in h. absol. A., kaum in CH<sub>3</sub>OH, zll. in W. und 12-n. HCl, wl. in 5-n. Säure. In W. mit FeCl<sub>3</sub> vergängliche Weinrotfärbung, mit sd. KOH NH<sub>3</sub>-Entw. ohne Färbung. Mit wenig Na-Acetat allmählich Nd. Cl-freier klarer Tafeln, gipsähnliche Zwillinge. Der Mindergehalt von 1 O-Atom in der Nitroverb. gegenüber dem Nitrochinonhydrat wird durch W.-Abspaltung aus :NH·HO<sub>2</sub>C- zu :N·CO- erklärt. Dann müßten



4 H-Atome etwa nach Schema A. oder einer tautomeren Form davon angelagert sein. — *Bromid*, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>SBr<sub>2</sub>, aus der Nitroverb. C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S mit Bromwasser. Nach Lsg. eines großen Teils filtriert. Aus der Lsg. fast farblose Krystalle. Sofort Nd. von J mit NaJ. Beim Kochen mit W. Geruch nach Brompikrin. Wird mit SO<sub>2</sub> nicht bromfrei. — *Sulfosäure*, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S, aus der Br-Verb. (vgl. oben

beim Kochen mit W. bis zum Verschwinden des Geruches mit Bromnitromethan. Ausbeute bis zu 1/3 der theoret. Entspricht der Säure aus Kakothelin (H. LEUCHS, MILDBRAND, W. R. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2403; C. 1922. III. 1198), nur enthält sie eine Sulfogruppe mehr. Diese kann nicht in den aromat. Kern des Brucins eingetreten sein, da er ja bei der Aufspaltung zerstört wird. Weiche Nadeln oder harte kurze Prismen und Polyeder. Nadeln enthalten lufttrocken 3 Mol. W., Prismen 1 Mol., das bei 130° u. 15 mm entweicht. Wl. in k. W. mit stark saurer Rk., leichter in verd. Mineralsäuren, besonders HNO<sub>3</sub>, ll. in wss. Bicarbonat. Mit HCl aus nicht zu verd. Lsg. farblose Polyeder oder flächenreiche Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 502–9. 7/2. [4/1.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Julius v. Braun und Werner Schirmacher, *Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung*. (IV.) (III. vgl. BRAUN und LEMKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3536; C. 1923. I. 412.) Vf. stellten durch qualitative Verss. fest, daß sich der  $\Delta^2$ -( $\beta$ -)Butenylrest,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ —, im chem. und pharmakolog. Sinne dem Allyl weitgehend anschließt u. daß sich wider Erwarten der  $\beta$ -Butenylvor dem Allylrest durch lockerere Bindung auszeichnet. Das  $\beta$ -Butenylhomocholin IV. und das N- $\beta$ -Butenylorkodein V. wirken nach POHL wie die entsprechenden



Allylverb., aber schwächer, ersteres als Antagonist des Muscarins, letzteres als Antagonist des Morphins. — Gleichfalls ein wenig geschwächt in der Wrkg. erscheint das Analogon des Dials in der Barbitursäurereihe (VI.). — Die Verb. I. riecht ähnlich dem Esdragol, aber schwächer.

$\beta$ -Butenylbromid wird wie das Allylbromid bei Wasserbadtemp. sehr schnell quantitativ hydrolysiert. Bei tieferen Temp. (18°) ist die Geschwindigkeit beim Butenylbromid größer als beim Allylbromid. — Butenylbromid gibt mit Trimethylamin in Bzl. das *quartäre Bromid*  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NBr}$ , in 10%ig. Konz. bei 20° nach  $\frac{1}{2}$  Stde. noch zu 70% der Theorie; hygroskop. Krystallmasse, aus Ä., F. 165°. — *n*-Butylbromid gibt mit Trimethylamin viel langsamer (das Verhältnis der Geschwindigkeiten ist ca. 1 : 200) *n*-Butyltrimethylammoniumbromid,  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NBr}$ , F. 182°. — Mit Allylbromid scheint sich Trimethylamin ein klein wenig langsamer als mit Butenylbromid zu dem sehr hygroskop. *Allyltrimethylammoniumbromid* zu verbinden. — Butenylbromid gibt mit Mg in äth. Lsg. im wesentlichen  $\text{MgBr}_2$  und *Octadien*  $\text{C}_8\text{H}_{14} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ; Kp. 113—114°;  $D_{15}^{20}$  0,7420,  $n_D^{20}$  1,4324. Der Kp. wurde etwas tiefer gefunden, als ihn CHARON (Ann. Chim. et Phys. [7] 17. 197; C. 99. II. 88) angibt, vielleicht weil in dem einen oder anderen Fall eine partielle Verschiebung der Doppelbindung in dem primär zu erwartenden  $\Delta^{2,6}$ -Prod. stattgefunden hat. Gibt in  $\text{CS}_2$  ein Tetrabromid. —  $\beta$ -Butenylbenzol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ , B. aus Butenylbromid (1 Mol.) in Ä. mit 1 At. Mg u. 1 Mol. Brombenzol bei Wasserbadtemp.; farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 61—63°;  $D_{15}^{20}$  0,9069;  $n_D^{15}$  1,5157. —  $\beta$ -Butenyl-*p*-methoxybenzol (*Homoesdragol*),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (I), B. ebenso aus *p*-Bromanisol unter Anwendung eines der reagierenden Stoffe im Überschuß; Kp.<sub>12</sub> 108—109°;  $D_{15}^{20}$  0,9715;  $n_D^{19}$  1,5229; gibt bei der Red. mit Pd und molekularem H *p*-Butylanisol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ ; Kp.<sub>10</sub> 104—105°;  $D_{15}^{20}$  0,9396;  $n_D^{19}$  1,5045. — Die Verb. I. läßt sich abweichend von arom. Allylderiv. nicht in die isomere Verb. II, das Homoanethol, umlagern.

$\beta$ -Butenylphenyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , B. nach CLAISEN und EISLEB (LIEBIGS Ann. 401. 21; C. 1913. II. 1859); angenehm riechende Fl., Kp.<sub>12</sub> 95—98°;  $D_{15}^{20}$  0,969;  $n_D^{19}$  1,5187. Lagert sich beim Erhitzen auf 235° in viel kürzerer Zeit als der Allyläther um unter B. von *o*-Butenylphenol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  (III.); schwach guajacol-ähnlich riechendes Öl, Kp.<sub>12,5</sub> 108—112°;  $D_{15}^{20}$  1,0066;  $n_D^{19}$  1,5385; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  olivgrüne Färbung, mit Dimethylsulfat den Methyläther,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ , Kp.<sub>12</sub> 102—105°;  $D_{15}^{20}$  0,9721;  $n_D^{19}$  1,5255. —  $\beta$ -Butenyl- $\alpha$ -naphthyläther, Kp. 178—190°, wird durch

zweimalige Vakuumdest. zur Hälfte umgelagert unter B. von *Butenyl-naphthol*,  $C_{14}H_{14}O$ , dem wohl Formel VII. zuzuschreiben ist;  $Kp_{12}$  177—180°, *Methyläther*,  $C_{15}H_{16}O$ ,  $Kp_{12}$  164—166°. —  $\beta$ -*Butenylrhodanid*,  $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ , entsteht aus Rhodanammonium in A. mit Butenylbromid bei Eiskühlung und lagert sich analog dem Allylrhodanid beim Vers., es zu dest., in das  $\beta$ -*Butenylsenföhl*,  $C_6H_7NS = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot N : CS$ , um; gibt mit Anilin s. *Butenylphenylthioharnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2S$ ; Nadeln, aus A., F. 110°. — *N*- $\beta$ -*Butenyl-N-methylanilin*,  $C_{11}H_{15}N$ , B. aus 2 Mol. N-Methylanilin und 1 Mol. Butenylbromid bei Wasserbadtemp.;  $Kp_{14}$  118—120°; *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{15}NJ$ , aus A.-Ä., F. 109°. Gibt mit BrCN bei Wasserbadtemp. *Phenylmethylidibutenylammoniumbromid*,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2)(C_4H_7)_2(Br)$ ; Pt-Salz,  $C_{80}H_{44}N_2Cl_6Pt$ , blaßgelbes Pulver, zers. sich bei 145°; daneben entsteht *Methylphenylcyanamid*,  $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$ ;  $Kp_{14}$  139—140°; F. 32°. — *N-Allyl-N*- $\beta$ -*butenylanilin*,  $C_{15}H_{17}N = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2$ , B. aus N-Allylanilin und Butenylbromid;  $Kp_{12}$  127—130°; *Pikrat*,  $C_{19}H_{30}O_4N_4$ , F. 120°. Gibt mit BrCN bei 50° das quartäre *Phenylallyldibutenylammoniumbromid*, Pt-Salz,  $C_{24}H_{48}N_2Cl_6Pt$ , zers. sich bei 109°, und *Phenylallylcyanamid*,  $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CN$ ,  $Kp_{12}$  153—155°; gibt mit 20%ig. alkoh.-wss.  $H_2SO_4$  *N-Allylanilin*,  $Kp_{12}$  105—108°, Pt-Salz,  $C_{15}H_{24}N_2Cl_6Pt$ , zers. sich bei 140°.

$\beta$ -*Butenylhomocholin*,  $C_9H_{20}ONBr$  (IV.), B. aus  $\gamma$ -Oxypropyldimethylamin und Butenylbromid in Bzl., sl. in W., A., F. 52°; stark hygroskop. —  $\beta$ -*Butenyl-norkodein*,  $C_{31}H_{45}O_3N$  (V.), B. aus Norkodein und Butenylbromid; ll. in allen Lösungsm., erweicht etwas über 40°, F. 44°; *Pikrat*, ll. in A., F. 128°; Pt-Salz,  $C_{41}H_{52}O_3N_2Cl_6Pt$ , ll. in h. W., zers. sich bei 198—200°.

Nach Verss. von Gossel: *Dibutenylmalonester*,  $C_{15}H_{24}O_4$ , B. aus 2 Mol.  $\beta$ -Butenylbromid und einer alkoh. Lsg. von 2 At. Na u. 1 Mol. Malonester auf dem Wasserbade;  $Kp_{17}$  152—154°; gibt beim Verseifen *Dibutenylmalonsäure*. Der Ester gibt mit Na in absol. A. unter Zugabe von Harnstoff im Rohr bei 100° *C,C-Di*- $\beta$ -*butenylbarbitursäure*,  $C_{12}H_{16}O_3N_2$  (VI.); zll. in Ä., swl. in PAe., weiße Blättchen, F. 108°; 1,5 g l. in 1 l. k. W., 5 g l. in 1 l. sd. W.; Na-Salz,  $C_{12}H_{15}O_3N_2Na$ , ll. in W. Gibt in Chlf. mit Br ein Br-Additionsprod., wl. in Ä., fast unl. in PAe., F. 195°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 538—48. 7/2. 1923. [23/12. 1922.] Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

P. Karrer, *Berichtigung über die Zusammensetzung der „Chelalbine“*. An Stelle der früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 212; C. 1917. I. 513) angegebenen Formel ist für *Methylchelalbin* zu setzen  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot CH_3$ . Die Homologen sind entsprechend umzuformen. (Helv. chim. Acta 6. 232. 1/2. 1923. Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

HABERLAND.

Frederick W. Heyl, *Die Phytosterine aus den Pollen von Ambrosia artemesifolia*. In den Pollen von *Ambrosia artemesifolia* fand Vf. ein neues *Phytosterin* von der Zus.  $C_{30}H_{48}O$  (*Ambrosterin*), ein *Phytosterin*  $C_{27}H_{46}O$ , *Cetylalkohol*, *Octodecylalkohol* und Spuren eines KW-stoffs; es scheint auch ein *Oxyphytosterin* vorzukommen. Die Gesamtausbeute an Phytosterinen betrug 0,55%.

*Ambrosterin*,  $C_{30}H_{48}O$ . Aus A. Nadeln, F. 147—149°. — *Acetat*,  $C_{32}H_{46}O_2$ , Tafeln, F. 112—113°;  $[\alpha]_D = +27,7^\circ$ . — *Phytosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ . Nadeln, F. 147,5 bis 148°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2283—86. Okt. [27/5.] 1922. Kalamazoo [Michigan], The UPJOHN Comp.)

SONN.

P. Karrer, Harry B. Salomon und J. Peyer, *Das chinesische Tannin. II. Mitteilung über Gerbstoffe*. (I. vgl. Helv. chim. Acta 5. 103; C. 1922. I. 1339.) Durch häufige fraktionierte Fällung mit  $Al(OH)_3$  kann *chin. Tannin* in Fraktionen zerlegt werden, die verschieden leicht gefällt werden u. deren Drehungsvermögen sowohl in W. als auch in organ. Lösungsm. verschieden voneinander ist. Es wurden u. a. erhalten Fraktionen mit  $[\alpha]_D = +150$ —158° in W., +50—51° in Pyridin als

höchstdrehende, mit  $[\alpha]_D = +30-40^\circ$  in W.,  $+40-41^\circ$  in Pyridin als niedrigst-drehende. Aus den über  $80'$  drehenden Fraktionen wurde durch Eg.-HBr *Tetra-galloyl-1-bromglucose* erhalten, die zwecks besserer Reinigung stets in *Tetratriacetyl-galloyl-1-bromglucose* verwandelt wurde. Diese letzte ist ident. mit dem aus synthet. Pentatriacetylgalloylglucose durch Eg.-HBr erhaltenen Prod. Auch die aus beiden Br-Verbb. erhaltenen *1-Acetylglucosen* und *Methylglucoside* sind identisch. Hieraus folgt, daß diesen untersuchten Tanninfraktionen *Pentagalloylglucose* zugrunde liegt. Die einzelnen höher drehenden Fraktionen können sich voneinander nur unterscheiden durch verschiedene Zahl oder Anordnung der depsidartig gebundenen Gallussäurereste oder durch die Konfiguration am C-Atom 1 der Glucose. Die aus Tannin u. synthet. Pentatriacetylgalloylglucose erhaltenen Methylglucoside haben sich als *Derivv. der  $\beta$ -Glucose* erwiesen. — Die aus niedrig drehenden Fraktionen analog erhaltenen Präparate weichen in ihrem Drehungsvermögen von den aus synthet. Pentatriacetylgalloylglucose erhaltenen Präparaten ab; der Unterschied wird auf Beimengungen anderer Natur zurückgeführt. — Da die Ausbeute an Tetratriacetylgalloyl-1-acetylglucose aus Pentatriacetylgalloylglucose annähernd quantitativ verläuft (2% Verlust), so muß sie über die durchschnittliche Menge von Gallussäure Auskunft geben können, die in den Tanninmolekülen, aus denen die einzelnen Fraktionen zusammengesetzt sind, vorkommen. Auf Grund der hier-nach angestellten Unters. schließen Vff., daß das Tannin der höher drehenden Fraktionen 8–9 Gallussäurereste auf 1 Mol. Glucose enthält. Dieser Wert bedeutet einen Durchschnittswert u. kann aus Deka-, Octa-, etc. Galloylglucosen entstanden sein. Die niedrig drehenden Fraktionen enthalten vielleicht mehr depsidartig gebundene Gallussäure; ihre niedrigere Drehung und leichtere Fällbarkeit durch  $Al(OH)_3$  lassen sich vielleicht durch Anwesenheit von mehr opt. inaktiver Gallussäure erklären. Nach den Ergebnissen der Arbeit halten Vff. das chines. Tannin für eine Mischung zahlreicher, ähnlich zusammengesetzter Verbb. (galloylierter Glucosen); die Mischung vieler ähnlicher Komponenten bedingt den amorphen Charakter u. die Kolloidlöslichkeit des Tannins; die reinen Stoffe müßten in W. wl. sein, ihre Mischung bildet übersättigte (kolloide) Lsgg. Die Verhältnisse liegen hier analog wie beim Eiweiß.

Experimentelles. Zur fraktionierten Zerlegung des Tannins wird  $Al(OH)_3$  benutzt, erhalten aus kristallisiertem  $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$  (wss. 10% ig. Lsg.) durch tropfenweisen Zusatz von  $NH_4OH$ , daß die Rk. der Fl. eben nicht alkal. ist. Eine ca. 20% ig. Lsg. des Tannins in W. wird unter Rühren mit in W. fein verteiltem  $Al(OH)_3$  versetzt. Bevor die Ausfällung beginnt, muß die Tanninlsg. mit  $Al(OH)_3$  gesätt. sein. Zers. der Tannintonerde. erfolgt durch verd.  $H_2SO_4$  u. Extraktion mit Essigester. Über die Einzelheiten der Fraktionierung vgl. Original. Mit bezug auf die Löslichkeit stimmen die einzelnen Fraktionen gut überein, sie waren klar l. in A., Aceton, Pyridin u. W.; wl. in Ä., unl. in wasserfreiem Chlf. Einzelne besonders kleine Fraktionen gaben mit W. keine klaren Lsgg., ob diese besonders weit entwickelt waren, lassen Vff. dahingestellt. Auch in bezug auf die Acidität zeigen die verschiedenen Fraktionen keine grob nachweisbaren Unterschiede. 1 g Trockensubstanz erforderte 6–6,5 ccm 0,1-n. NaOH. Freie Gallussäure konnte mit KCN in keiner Fraktion nachgewiesen werden. — *Tetratriacetylgalloyl-1-bromglucose*,  $C_{68}H_{51}O_{33}Br$  (im Original  $C_{68}H_{51}O_{34}Br$ ). Darst.: 10 g feingesiebtes, unfraktioniertes, nach der Estermethode gereinigtes chinesis. Tannin mit 40 ccm Eg.-HBr 8 Tage stehenlassen unter zeitweisem Umrühren, danach mit 10 ccm Eg. verd., ab-geschiedene Gallussäure (3,5 g) abfiltriert, Filtrat tropfenweise mit  $CH_3COBr$  versetzt, bis eine auf Eis gegossene Probe Nd. gibt, der in Aceton mit  $FeCl_3$  farblos bleibt Nach kurzem Stehen auf Eis gießen, rötlicher Nd., ll. in Aceton, Essigester und Chlf., wl. in  $CH_3OH$  u. A., swl. in k. Ä.; aus Chlf. + Ä. weiß. — *Tetratriacetyl-*

*galloyl-1-acetylglucose*,  $C_{34}H_{32}O_{15}(CH_2CO)_{13}$ , aus vorigem mit Essigsäureanhydrid +  $CH_3COONa$ , aus A. weiß, F. unscharf, Sintern bei  $110^\circ$ , F.  $130-135^\circ$ , l. in Aceton, Chlf. und Essigester, swl. in sd. A., fast unl. in W., k. A. und Ä.; in Aceton  $[\alpha]_D^{22} = +32,67^\circ$ . — *Tetratriacetylgalloylmethylglucosid*,  $C_{58}H_{51}O_{33}(OCH_3)$ , aus der vorher beschriebenen 1-Bromglucoseverb. mit  $CH_3OH$  und  $Ag_2CO_3$ , Filtrat nach Verdampfen im Vakuum mit Pyridin + Essigsäureanhydrid reactivityert, aus Chlf.-Lsg. durch Eintropfen in k. A. schwach gelblich gefärbte Flocken, wl. in h. A. — Behandlung von synthet. *Pentatriacetylgalloylglucose* mit Eg.-HBr unter Zusatz von  $CH_3COBr$  vor dem Aufarbeiten führte ebenfalls zu Tetratriacetylgalloyl-1-bromglucose,  $C_{58}H_{51}O_{33}Br$ ,  $[\alpha]_D^{16} = +58,83^\circ$  (Aceton), das sich analog überführen läßt in Tetratriacetylgalloyl-1-acetylglucose, bei  $114^\circ$  sinternd, F.  $130-135^\circ$ ; in Aceton  $[\alpha]_D^{22} = +44,67^\circ$ , in Acetylentetrachlorid  $[\alpha]_D^{22} = +36,47^\circ$ . Ein dem oben beschriebenen Methylglucosid analoges ließ sich auch hieraus gewinnen, es hatte  $[\alpha]_D^{16} = +31,52^\circ$ . — Verseifung von Tetratriacetylgalloyl-1-acetylglucose führte zu einer Verb., die der Hauptsache nach wohl aus *Tetragalloylglucose*,  $C_{34}H_{32}O_{21}$ , bestand, aber nicht einheitlich war, ll. in W., in A.  $[\alpha] = +49,8^\circ$ . — Die gleichen hier beschriebenen Verb. werden erhalten aus den einzelnen Fraktionen des chines. Tannins. — *Tetratriacetylgalloyl-1-acetylglucose* aus der Fraktion  $[\alpha]_D = +30^\circ$  in W.,  $+40,6^\circ$  in Pyridin hatte in Acetonlsg.  $[\alpha]_D^{18} = +27,37^\circ$ ; aus Fraktion  $[\alpha]_D = +80^\circ$  in W.,  $+47,4^\circ$  in Pyridin  $[\alpha]_D^{15} = +43,78^\circ$ ; aus Fraktion  $[\alpha]_D = +130-135^\circ$  in W.,  $+49,5^\circ$  in Pyridin  $[\alpha]_D^{18} = +44,18^\circ$ ; aus dieser Fraktion erhaltene Tetratriacetylgalloyl-1-bromglucose,  $C_{58}H_{51}O_{33}Br$ ,  $[\alpha]_D^{16} = +59,5^\circ$ ; Methylglucosid,  $C_{58}H_{51}O_{33}(OCH_3)$   $[\alpha]_D^{16} = +31,81^\circ$ ; Tetragalloylglucose,  $C_{34}H_{32}O_{21}$ , aus dem Br-Deriv. dieser Fraktion durch Verseifen, war ebenfalls nicht einheitlich;  $[\alpha]_D^{15} = +50,08^\circ$ . — Tetratriacetylgalloyl-1-acetylglucose aus Tannin der Fraktion  $[\alpha]_D = +145-147^\circ$  hatte in Aceton  $[\alpha]_D^{15} = +44,30^\circ$ , in Acetylentetrachlorid  $[\alpha]_D^{18} = +36,26^\circ$ . — *Tetratriacetylgalloyl- $\alpha$ -methylglucosid*, aus  $\alpha$ -Methylglucosid, Triacetylgalloylchlorid ( $4\frac{1}{2}$  Mol.) unter Zusatz von Chinolin ( $5\frac{1}{2}$  Mol.) in Chlf., aus sd. A. gereinigt, in Aceton  $[\alpha]_D^{19,5} = +42,36^\circ$ . — *Triacetylgalloyl- $\beta$ -methylglucosid*, B. analog vorigem, aus A. gereinigt, sintert bei  $110^\circ$ , Tropfenbildung bei  $125$  bis  $135^\circ$ , schm. bei  $150-160^\circ$ , in Aceton  $[\alpha]_D^{19} = +32,9^\circ$ , l. in Aceton u. Chlf., wl. in h. A., swl. in k. A. (Helv. chim. Acta 6. 3—36. 1/2. 1923. [25/11. 1922.] Zürich, Chem. Lab. d. Univ.)

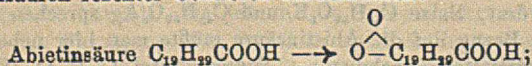
HABERLAND.

## E. Biochemie.

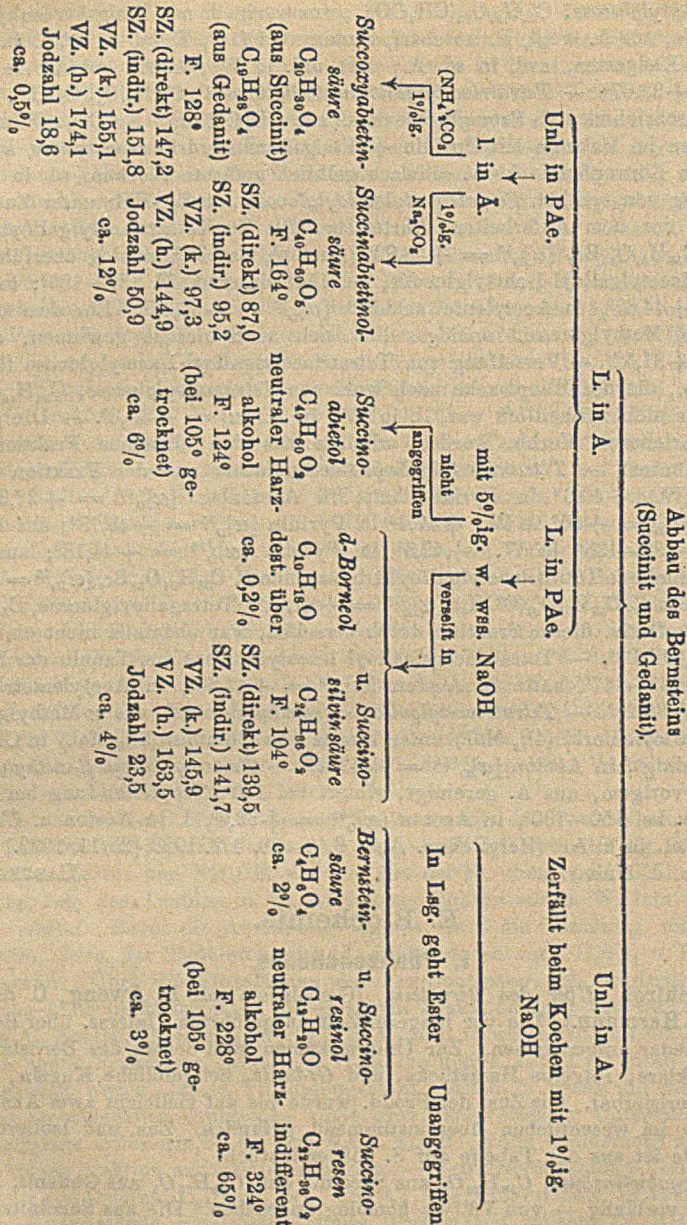
### 1. Pflanzenchemie.

A. Tschirch, *Über den Bernstein*. (Gemeinsam mit E. Aweng, C. de Jong und E. S. Hermann.) Die vor längerer Zeit ausgeführten Unters. über Bernstein wurden wieder aufgenommen. Zur Unters. kamen zwei Sorten des Bernsteins, der *Succinit*, klare, rotgelbe Harzstücke, und *Gedanit*, hellgelbliche Kugeln, spröde, leicht pulverisierbar. Die Zus. der Prodd. wurde bis auf vielleicht zwei Ausnahmen bei beiden im wesentlichen übereinstimmend gefunden. Zus. und Isolierung der Bestandteile ist aus der Tabelle auf S. 958 ersichtlich.

*Succoxyabietinsäure*,  $C_{30}H_{30}O_4$  aus Succinit und  $C_{19}H_{22}O_4$  aus Gedanit, F.  $128^\circ$ , werden — vorläufig — von Vf. als homolog angesehen. Die aus Succinit-succoxyabietinsäure dargestellten K-Salze  $C_{30}H_{29}O_4K$  und  $C_{20}H_{29}O_4Ag$  deuten auf eine Monocarbonsäure. Beide Säuren lassen sich als durch Autoxydation entstandene Verb. auf Harzsäuren rezenter Coniferen zurückführen:

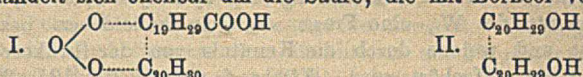


Succoxyabietinsäure aus Gedanit ist l. in A., Ä., Chlf.,  $CS_2$ , Anilin, Chinolin, Pyridin

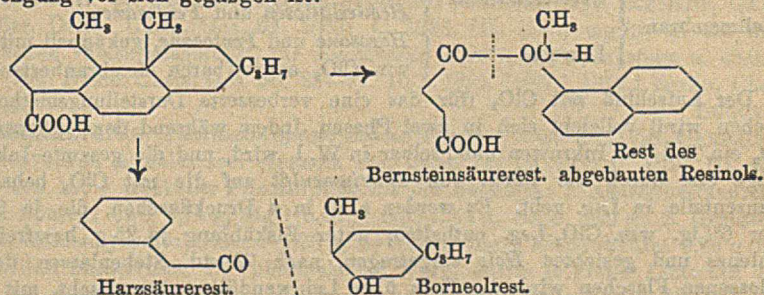


und Phenol. liquid., unl. in PAe., wl. in Toluol und Bzl. — Succinoabietinolsäure, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> (I), F. 164°, l. in fast allen organ. Lösungsm., unl. in CH<sub>3</sub>OH, PAe. u. 80%ig. Chloralhydrat, Salze C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>K und C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>Ag sprechen für eine Monocarbonsäure; mit Bezug auf die Abietinsäure müßte man hier neben Autoxydation auch noch Polymerisation annehmen. — Succinoabietol, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (II), F. 124°, läßt sich acetylieren, besitzt 2OH-Gruppen. — d-Borneol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, wurde als mit Wasser-

dampf flüchtiges Prod. erhalten bei Behandlung des in PAe. I. Anteils mit 5% ig. NaOH durch Dest. Als nichtflüchtiges Prod. ist hierbei *Succinosilvinsäure*,  $C_{24}H_{36}O_2$ , F. 104°, isolierbar; dargestellt wurden  $C_{24}H_{36}O_2K$  und  $C_{24}H_{36}O_2Ag$ , also auch hier liegt eine Monocarbonsäure vor. Beziehungen zu Abietinsäure sind hier nicht feststellbar; es handelt sich offenbar um die Säure, die mit Borneol verestert ist. —



Der in A. unl. Hauptanteil des Bernsteins (von BERZELIUS *Succinin* genannt) gibt beim Verseifen neben unangegriffener M. *Berusteinsäure*,  $C_2H_6O_4$ , und das mit dieser veresterte *Succinoresinol*,  $C_{12}H_{20}N$ , F. 228°; der aus beiden gebildete Ester würde folgende Formel haben:  $C_{12}H_{19}O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Succinoresinol ist l. in A., Ä., Chlf., CS<sub>2</sub>, Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenol, unl. in CH<sub>3</sub>OH, PAe., Eg., Toluol, Bzl. und 80% ig. Chloralhydrat; der geringe S-Gehalt des Succinits (Gedant ist S-frei) ist gewöhnlich an dieses Resinol gebunden. — Die große Resistenz des Bernsteins aber wird bedingt durch *Succinoresin*,  $C_{32}H_{56}O_2$ , F. 324°, das bis ca. 85% des Bernsteins bildet; es ist unempfindlich gegen Alkali, unl. in den meisten Lösungsm., l. in Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenol; bei der Vakuumdest. entsteht neben Phenolen ein Gemisch von Terpenen. — Der im Vergleich zu rezenten Harzen im Bernstein niedrige Gehalt an Säuren vom Typus der Abietinsäure läßt Vf. vermuten, daß außer den durch Autoxydation bewirkten Umwandlungsprodd. auch Succinoresin, Borneolester und Bernsteinsäureester im Laufe der Jahrhunderte aus Abietinsäure entstanden sind. Da die Coniferenharzsäuren sich von einem hydrierten Reten ableiten, die Abietinsäure jedenfalls neben einem Terpenkern auch einen Bernsteinsäurekern enthält, kann man vielleicht annehmen, daß die B. des Bernsteinsäureesters und Borneols aus der Bernsteinabietinsäure (mit ringförmig geschlossenem Bernsteinsäurerest) unter gleichzeitiger Oxydation und Ringsprengung vor sich gegangen ist:



Um der Formel der mit Borneol gepaarten Harzsäure gerecht zu werden, müßte man eine Polymerisation der Harzsäure annehmen. (Helv. chim. Acta 6. 214—25. 1/2. [5/1.] Bern, Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

A. Fodor, *Bemerkungen zur Arbeit von Richard Willstätter, Johanna Graser und Richard Kuhn: Zur Kenntnis des Invertins* (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 1; C. 1923. I. 352.) Vf. findet in der gegenwärtigen Hypothese WILLSTÄTTERS über die Natur der Fermente eine Annäherung zu seiner Auffassung, wonach bei der Fermentwrkg. kolloidchem. und rein chem. Vorgänge zusammengehen. Die Unabhängigkeit der Wirkungsstärke des Invertins vom Grade der Verdünnung ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß es sich bei diesem Ferment nicht um ein typ. polydisperses Kolloid handelt. Ist jedoch die Fermentwrkg. an ein polydisperses Kolloid, wie es das Phosphorprotein der Hefe und des Pankreaspreßsafts vorstellt, gebunden, so ist a priori eine starke Abhängigkeit der Aktivität von der Verteilung

zu erwarten, was auch experimentell bestätigt werden konnte. Auch in der Reinigung der Fermente durch Adsorption und Elution liegt kein Widerspruch zu den Ansichten des Vf. Die von WILLSTÄTTER als accessor. bezeichneten Begleitstoffe für die Fermentwrkg. sind nicht irrelevant. Den Schwerpunkt der Fermentforschung erblickt Vf. in der Aktivierung der hydrolyt. oder oxydoreduzierend wirksamen Elemente des W., eine Frage, die rein kolloidchem. bzw. physikalchem. Natur ist und welche durch die Kenntnis von der Struktur der aktiven Gruppe allein nicht aufgeklärt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 278—81. 11/1. [2/11. 1922.] Halle, Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Jacquier de Vilmorin und Cazaubon, *Über die Katalase in den Samen*. In Übereinstimmung mit NEMEC u. DUCHON fanden Vf. bei den verschiedenen Bohnenarten eine Parallele in der Lebensfähigkeit und dem Katalasegehalt. Bei den verschiedenen Arten von Kiefer und Lärche ist das aber nicht der Fall, selbst abgestorbene Samenkörner geben positive Katalaserk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 50—51. 3/7.\* 1922.) SCHMIDT.

Erich Schmidt, Eberhard Geisler, Paul Arndt und Fritz Ihlow, *Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten*. III. (II. vgl. SCHMIDT u. DUYSSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3241; C. 1922. I. 579.) Für die Zerlegung pflanzlicher Zellmembranen in Skelettsubstanzen und Inkrusten erweisen sich 5—6%ig. *Chlordioxyd*lsgg. als zweckmäßig. Die auf diese Weise isolierten Inkrusten werden durch sd. A. in in A. unl., pentosanhaltige Polysaccharide u. einen in A. l. Anteil zerlegt, der den von  $\text{ClO}_2$  angreifbaren Inkrustenbestandteil darstellt und die Hydrolyse des „Lignins“ von WILLSTÄTTER, ZECHMEISTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2401. 55. 2637; C. 1913. II. 1209. 1922. III. 1288) verhindert. Der Aufbau der Zellmembranen von höheren Pilzen, Archegoniaten und Phanerogamen kann durch das folgende Schema wiedergegeben werden:

Zellmembran	{	Skelettsubstanz	{	<i>Chitin</i> bzw. <i>Cellulose</i> , vergesellschaftet mit <i>Hemicellulosen</i> und <i>Pentosanen</i>
		Inkruste	{	<i>Hexosane</i> und <i>Pentosane</i> , gekuppelt mit dem von $\text{ClO}_2$ angreifbaren Membranbestandteil.

Der Aufschluß mit  $\text{ClO}_2$  (für das eine verbesserte Darstellungsmethode angegeben wird) vollzieht sich in zwei Phasen, indem während der Umsetzung mit  $\text{ClO}_2$  ein Teil der Inkrusten unmittelbar in W. l. wird, und die gesamte Inkrustenmenge erst durch die Einw. von *Natriumsulfit* auf die mit  $\text{ClO}_2$  behandelten Pflanzenteile in Lsg. geht. Es werden z. B. in 4 Druckflaschen, die je 350 ccm einer 6%ig. wss.  $\text{ClO}_2$ -Lsg. enthalten, unter Eiskühlung je 25 g harzfreies, gemahlenes und gesiebtes Holz eingetragen, nach 72-std. Stehenlassen der verschlossenen Flaschen wird das Holz über Leinwandfilter abgenutscht, mit 1 l W. zum Brei angerührt, 1 Stde. turbiniert und abermals abgesaugt. Zur Darst. der *Polysaccharide des Lignins* werden die vereinigten wss. Lsgg. 2 Stdn. turbiniert, filtriert und in Pergamentschläuchen gegen strömendes Leitungswasser 48 Stdn. dialysiert; der Schlauchinhalt wird im Vakuum bei 60° Badtemp. eingedampft (3 l-Claisenkolben), die auf 100 ccm eingeengte Lsg. mittels Föhn konz. und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. KOH völlig eingedunstet (= Rückstand I.). Das mit  $\text{ClO}_2$  behandelte und mit W. gewaschene Holz wird in eine h. 2%ig. wss. Lsg. (1,5 l) von kryst. *Natriumsulfit* eingetragen, zum Gemisch wird festes kryst. *Natriumsulfit* (10 g) zugegeben, nach 1-std. Erwärmen wird das Holz abgesaugt, mit W. gewaschen und 1 Stde. turbiniert, abermals abgesaugt und abgepreßt. Der mit den Waschwässern vereinigte Sulfitauszug wird filtriert und in Pergamentschläuchen 72 Stdn. gegen strömendes Leitungswasser dialysiert. Der durch Weiterbehandlung des Schlauchinhalts (wie oben) erhaltene feste Rückstand wird mit Rückstand I. ver-



einigt, mit 80 ccm mindestens 6%ig. wss.  $\text{ClO}_2$ -Lsg. 48 Stdn. stehen gelassen, durch Turbinieren von  $\text{ClO}_2$  möglichst befreit, mittels Föhns eingeeengt und im Vakuum-exsiccator bei gewöhnlicher Temp. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. KOH völlig eingedunstet. Der feste, gelbliche Rückstand, mit unter Rückfluß sd. absol. A. 2—3-mal je ca. 2 Stdn. extrahiert, zerfällt zu einer bröckligen, weißen, in A. unl. M., die abfiltriert die am Aufbau des Lignins beteiligten Polysaccharide darstellt. Aschengehalt 5—10%; Reinigung durch Einschalten zwischen Membranen aus Pergamentpapier in einen elektr. Stromkreis; Aschengehalt nach Elektrosmose ca. 1,5%, hauptsächlich  $\text{SiO}_2$ . (Mit Hilfe der Elektrosmose kann das anomale Verh. von  $\text{ClO}_2$  gegenüber Xylan aufgeklärt werden: wird der Aschengehalt des Xylans (3%) durch Elektrosmose auf ca. 0,1% vermindert, so erweist sich  $\text{ClO}_2$  auch Xylan gegenüber als indifferent. Ebenso wie Xylan verhält sich auch Mannan.)

Aus den vereinigten filtrierten alkoh. Lsgg., die den von  $\text{ClO}_2$  angreifbaren Membranbestandteil enthalten, scheidet sich beim Erkalten noch wenig Polysaccharid aus, das abfiltriert wird. Die alkoh. Lsg. wird im Vakuum bei 60° Badtemp. eingeeengt, mittels Föhn konz., der Rückstand im Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. KOH eingedunstet und unter Pae. zerrieben. Hellgelbes Pulver, in sd. absol. A. bis auf geringen Rückstand von Polysacchariden l. Ausbeute: aus 300 g Buchenholz 105 g Lignin, bestehend aus 72 g Polysacchariden u. 33 g von  $\text{ClO}_2$  angreifbarem Membranbestandteil, entsprechend einer Ausbeute von 76% der gesamten Ligninmenge, die nach quantitativen Vers. 137,7 g beträgt. Bei manchen Pflanzenteilen z. B. Kiefernholz, Stroh, Pflaumensteinen wiederholt man den Aufschluß mit 2—4%ig.  $\text{ClO}_2$ -Lsg. — Die nach dem  $\text{ClO}_2$ -Aufschluß des Holzes erhaltene Skelettsubstanz ergibt beim Lagervers. mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{ClO}_2$ -Lsg. eine Abnahme des angewandten  $\text{ClO}_2$  außerhalb der analyt. zulässigen Fehlergrenze. Eine vollkommen inkrustenfreie Skelettsubstanz wird durch nochmalige 24-std. Behandlung mit 0,2%ig.  $\text{ClO}_2$ -Lsg. und 2% Natriumsulfit, Abpressen und Behandeln mit A. und mit Ä. erhalten. Die quantitative Best. der Skelettsubstanzen bezw. der Inkrusten (vgl. SCHMIDT, GRAUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1860; C. 1921. III. 1873) ergibt, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, für Buchenholz 54,09% Skelettsubstanz u. 45,91% Lignin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 23—31. 10/1. 1923. [10/7.\* 1922.] Berlin, Chem. Univ.-Inst.)

BUGGE.

**A. Madinaveitia**, *Pharmakologische Studie über die Salicaria*. (Vgl. CARRACIDO u. MADINAVEITIA, Annales soc. espanola Fis. Quim. [2] 19. 148; C. 1921. III. 486.) Analyse von 100 g trockener Pflanzensubstanz der Salicaria: 1. Aschenbestandteile: Fe u. Al Spuren, CaO 0,74 g, MgO 0,43 g,  $\text{K}_2\text{O}$  1,44 g,  $\text{Na}_2\text{O}$  2,30 g; 2. Gerbstoffe 1,34 g; 3. Kohlenhydrate: Glucose 1,23 g, hydrolisierbares Kohlenhydrat 0,49 g (fast ausschließlich Saccharose). Die pharmakolog. Wrkg. dürfte in erster Linie auf diejenigen der Gerbstoffe beruhen. (Annales soc. espanola Fis. Quim. 19. 251—55. Juni 1921. Madrid, Laboratorio de Quimica Biologica.)

PFLÜCKE.

**S. H. Collins** und **B. Thomas**, *Die Zucker und Albuminoide von Haferstroh*. Es hat sich gezeigt, daß Haferstroh unter gewissen Bedingungen ein wertvolles Futtermittel für Rindvieh ist, weil es neben Zucker u. Albuminoiden noch Vitamine enthält, die den Körnerfrüchten fehlen. Vf. haben untersucht, warum sich Haferstroh in gedachtem Sinne in einigen Gegenden bewährt, in anderen nicht. Der Zucker des Haferstrohs ist hauptsächlich Lävulose, daneben Glucose u. Saccharose; ihre Best. erfolgt nach COLLINS (Journ. Soc. Chem. Ind. 41. T. 56; C. 1922. II. 1148). Die Albuminoide bestehen aus als  $\text{NH}_3$  flüchtigen u. aus mit bas. Pb-Acetat fällbarem N. Anderer als Albuminoid-N ist nur in unbeträchtlicher Menge vorhanden. Haferstroh von Hafer, der auf mit viel organ. N-Dünger behandeltem Boden gewachsen war, enthielt im Mittel (%): Lävulose 1,05; Gesamtzucker 2,51, Albuminoide 3,84. Haferstroh von Boden, der mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  behandelt worden

war, gab im Mittel (‰): Lävulose 1,62, Gesamtzucker 3,28, Albuminoide 2,54 und Haferstroh von Boden, der sehr wenig oder keinen N-Dünger erhalten hatte, besaß im Mittel (‰): Lävulose 1,65; Gesamtzucker 3,47, Albuminoide 2,57. Ferner enthielt schottisches Haferstroh im Mittel Albuminoide (‰): 3,23; Haferstroh aus Northumberland und Durham 3,15; Cumberland und Westmorland 4,42; Yorkshire 3,09 und die südlichen Grafschaften 2,74. Im Jahre 1920 enthielt Haferstroh aus den 4 nördlichen Grafschaften im Mittel Gesamtzucker 4,48‰, und aus den südlichen Grafschaften 1,69‰; im Jahre 1921 enthielten dagegen jene 1,80‰, diese 4,76‰ Gesamtzucker. Im allgemeinen ist günstiges Wetter während der Ernte wesentlich zur Erreichung hohen Zuckergehaltes im Haferstroh, in trockenem Stroh treten geringere Verluste an Zucker ein als in feuchtem. Ferner: je mehr ein Boden N enthält, um so mehr Albuminoide finden sich im Haferstroh, doch hängt hier auch viel von dem Gehalte der Körner selbst ab. Den größten Einfluß auf den Futterwert des Haferstrohs hat in erster Linie zweckmäßige Wirtschaft beim Anbau des Hafers, bei der Verfütterung des Haferstrohs und bei der Viehhaltung (Dünger). Als niedrigster Wert für den Gehalt von Haferstroh an Albuminoiden wurden 1,12, als höchster 8,05‰ festgestellt; der Unterschied ist groß genug, um Unterschiede im Futterwerte zu erklären. (The Journal of Agricultural Science 12. 280—86. Juli [5/7.] 1922. Newcastle-on-Tyne.) RÜHLE.

A. Azadian, *Die Guave*. Der *Guavebaum* (*Psidium guava* L.) ist in Mexiko heimisch u. wird seit etwa 50 Jahren in Ägypten angebaut, am meisten die Spielart „Piriferum“, daneben auch „Pormiferum“. Die Frucht, *Guave*, wird meist roh gegessen (stark aromatisch. Geschmack). Die Früchte sollen, früh nüchtern genossen, laxierend wirken; Vf. führt diese Wrkg., sofern sie zutrifft, auf die große Anzahl der Kerne (6—12‰ der Frucht) zurück, die die Frucht enthält, u. die rein mechan. beschleunigend auf die Darmbewegungen wirken. Den Blättern der Guave wird wegen ihres Reichthums an Gerbstoff eine therapeutische Wrkg. als ein Gegenmittel gegen Diarrhoe zugeschrieben; die Eingeborenen Javas benutzen die Djamböe (die Blätter der Guave) als Gegenmittel gegen die asiat. Cholera. Zu den folgenden Unterss. diente die Spielart Piriferum. Der wss. Auszug der Frucht (200 g Frucht auf 1000 ccm) ergab: Trockenrückstand auf Bimsstein 8,23‰, Asche 0,84‰, Polarisation vor Inversion  $+0,5^\circ$ , nach  $-1,3^\circ$ , Invertzucker 3,65‰, Gesamtzucker 8,25‰. Die Zus. der zerstoßenen Kerne war (‰): W. 10,30, N 2,44, Albuminoide 15,25, Asche 3,0, in HCl l. Asche 2,69, unl. 0,31, Alkalität der Asche als  $K_2O$  0,40, Tannin 1,38, Glucose 0,10, Fett 14,30, Cellulose 42,40, Stärke 13,25. Das aus den Kernen mit einem Gemische aus Chlf., Ä. und PAe. ausgezogene Fett besaß einen angenehmen Geruch nach Eugenol; seine Kennzahlen waren bei 5 Proben im Mittel:  $D_{15}^{20}$  0,9124 (0,9243—0,9306), Refraktion ZEISS 57,4 (50,7—66,4), ABBÉ 1,4632 (1,4587 bis 1,4700), Jodzahl 131,1 (127,9—134,5), VZ. 197,1 (190,0—216), SZ. 0,55° (0,34—0,70°), l. flüchtige Säure 0,26 (0,20—0,38), unl. 0,25 (0,20—0,30), äth. Öl 0,27‰ (0,25 bis 0,30‰). Die Unters. getrockneter Blätter ergab im Mittel (‰): äth. Auszug 5,90, Gerbstoff 8,75, Asche 11,0, in W. l. Asche 4,63, in HCl unl. Asche 1,36, in HCl l. Asche 9,64, Chloride 1,10, Alkalität der Asche als  $K_2O$  18,10, Cellulose 15,75. Frische Blätter enthalten im Mittel 67‰ W. (Ann. des Falsifications 15. 405—8. Nov. 1922. Cairo, Lab. du Dept. de l'Hygiène Publique.) RÜHLE.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

I. A. Smorodinzew, *Zur Lehre von den Redukasen*. II. Mitteilung. *Ein Vergleich des Einflusses der Alkalien auf die Redukase der Kartoffel*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 130; C. 1923. I. 355.) Alkalien verzögern in niedriger Konz. — 0,0040—0,02‰ — die Red. der Nitrats durch die Redukasen. Maßgebend für die Hemmung ist die  $[OH^-]$ , indem Ätzalkalien stärker wirken als Carbonate, diese

stärker als Dicarbonate und Phosphate. Eine aktivierende Wrkg. der OH-Ionen konnte auch bei minimaler Konz. nicht festgestellt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 202—10. 11/1. [10/10. 1922.] Moskau, Labor. d. biol. Chem. d. 2. Univ.) GU.

C. Picado, *Über kräftige Keimung von Pollen im Extrakt homologer Eizellen.* Wenn man Maispollen mit einigen Tropfen des Saftes noch nicht gereifter Eizellen von Mais zusammenbringt, kommt es sofort zur Ausbildung von Pollenschläuchen. Auch der Saft der Maisnarben regt die Keimung des Pollens an. Vf. vermutet hier ein Analogon zu den bei Tieren gefundenen *Fertilisinen*. Die wirksame Substanz aus den Ovula und Stigmata des Mais ist gegenüber Lilienpollen inaktiv, ebenso auch gegenüber entfernteren Gramineen, aktiv aber gegenüber nahe verwandten. Alkoh. Extrakt der Stigmata regt die Keimung des Pollens nicht an. Bei 56° wird die wirksame Substanz noch nicht inaktiviert. Vf. schlägt für die Substanz die Bezeichnung *Pollenauxin* vor. (C. r. soc. de biologie 87. 924—25. 14/10.\* 1922. San José [Costa Rica], Hôpital de San-Juan-de-Dios.) LEWIN.

Albert Charles Chibnall, *Untersuchungen über den Stickstoffwechsel höherer Pflanzen.* II. *Die Verteilung des Stickstoffs in den Blättern der türkischen Feuerbohne.* (I. vgl. CHIBNALL und SCHRYVER, Biochemical Journ. 15. 60; C. 1921. III. 735.) Zunächst werden an den Blättern von *Phaseolus vulgaris* v. *multifloris* die täglichen und jahreszeitlichen Schwankungen festgestellt. Während der Nacht nimmt in den Blättern der Gehalt an festen Stoffen ab, zu gleicher Zeit Gesamt-N, Protein-N, und Asparagin-N, während  $\text{NO}_3$ -N deutlich ansteigt. Während des Wachstums und besonders der Fruchtb. nehmen Gesamt-N und Protein-N ab, aber die Verteilung des N in den kolloidalem Proteinen bleibt praktisch unverändert, Asparagin-N und freier  $\text{NH}_3$ -N bleiben niedrig,  $\text{NO}_3$ -N u. Monoamino-N schwanken parallel dem Protein-N, entsprechend schwankt der „andere -N“ im umgekehrten Verhältnis. — Einige Blätter mit den Zweigen wurden für ca. 100 Stdn. bei gedämpftem Licht in Leitungsw. gestellt. Man fand beträchtliche Abnahme des Protein-N und Zunahme des in W. l. N, die N-Verteilung in den kolloidalen Proteinen sowie Asparagin-N und Monoamino-N blieben unverändert, dagegen der „andere -N“ beträchtlich vermehrt. — Aus hydrolyt. Verss. schließt V., daß dieser „andere -N“, der mit Phosphorwolframsäure keinen Nd. gibt, keine R-CO-NH<sub>2</sub>-Bindung enthält, vielmehr ein Harnsäureabkömmling nach Art der Barbitursäure sei. (Biochemical Journ. 16. 344—62. [1/2.] 1922. Imp. Coll. of Science and Technol.) SCHMIDT.

Th. Sabalitschka, *Über die Fähigkeit der grünen Pflanzen, Formaldehyd im Dunkeln zu fixieren und polymerisieren. Ein Beitrag zur Kenntnis der pflanzlichen Kohlenstoffassimilation.* Die Behandlung von oberirdischen Teilen der Kapuzinerkresse und von Wasserpest in  $\text{CO}_2$ -freier Luft mit HCHO ergab eine Zunahme an Zucker und Stärke. Das Ergebnis spricht für die Richtigkeit der BAYERSchen *Assimilationshypothese*. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 684—85. 5/12. [25/9.\*] 1922. Berlin-Steglitz.) JUNG.

S. F. A., *Eine Zuckerrohrkrankheit auf Formosa.* Es wird die durch den Pilz *Sclerospora sacchari* Miyake erzeugte Krankheit näher beschrieben, die wahrscheinlich in Formosa aus Australien eingeschleppt worden ist, da augenscheinlich dieselbe Krankheit bereits in Queensland und auf Fiji auf Zuckerrohr beobachtet worden ist. (The Agricultural News; Sugar 24. 619. Nov. 1922.) RÜHLE.

C. Ferdinandsen, *Über einen Angriff von Krebs (Fusarium Willkommii Lindau) an Apfel- und Birnfrüchten.* Aus den Unterss. des Vf. geht hervor, daß der Pilz *Fusarium Willkommii*, eine Entwicklungsstufe der *Nectria galligena*, an Äpfeln und Birnen Fäule hervorrufen kann und auch in der Natur hervorruft. Die Infektion kann sich nicht nur von einer angegriffenen Frucht auf andere Früchte derselben Sorte, sondern auch auf solche anderer Sorten verbreiten, ja

sogar von Birnen auf Äpfel; Voraussetzung ist, daß die Haut der Früchte beschädigt ist. Der Fruchtkrebs kann unter günstigen Verhältnissen einen typ. Zweigkrebs an verwundeten Zweigen hervorrufen. (Angew. Botanik 4. 173—84. Juli-August 1922.)

RAMMSTEDT.

L. Rosenthaler, *Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Biochemie der Pflanzen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 32. 240; C. 1923. II. 209.) Auch der Biochemie kann die Variationsstatistik Aufschlüsse geben. Kleine Individuen von Samen, Blättern usw. sind in der Regel  $\frac{1}{10}$ ig. reicher an bestimmten Bestandteilen als größere; scheinbar ist zur Entw. eine Mindestmenge an diesen Stoffen erforderlich. Stoffe mit geringer Variationsbreite erscheinen als die lebenswichtigen (z. B. Eiweiß), solche mit größerer als lebensunwichtiger (z. B. Alkaloide). Vf. erläutert die Arbeitsweise an einigen Beispielen:

Mit K. Seiler. Bei bitteren Mandeln und Aprikosenkernen ist das Verhältnis von Blausäure-N zu Gesamt-N — Blausäure-N einigermaßen ein umgekehrtes; die B. der N-haltigen Substanzen verläuft anscheinend über die HCN-haltigen, z. B. das Benzaldehydcyanhydrin. Dagegen laufen diese Werte bei Schleicheratrijuga parallel, HCN erscheint als Nebenprod. bei der B. N-haltiger Stoffe, besonders des Eiweißes. Bei Blättern liegen wegen der Möglichkeit der Umwandlung der HCN nach verschiedenen Richtungen und der des Abtransportes die Verhältnisse komplizierter; bei Kirschlorbeerblättern in den ersten drei Lebensjahren war kein bestimmtes Verhältnis zwischen den genannten Werten zu ermitteln. Der Anteil der HCN am N-Umsatz ist selbst bei den HCN-reichen bitteren Mandeln recht gering.

Dem höheren Coffeingehalt von Colasamen entspricht ein höherer Gehalt an Eiweiß-N (vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 408; C. 1922. II. 548). Der hier unverkennbare Parallelismus wird durch unmittelbaren Zusammenhang der B. des Coffeins mit der des Eiweißes erklärt. (Biochem. Ztschr. 134. 225—33. 30/12. [19/8.] 1922. Bern, Pharm. Inst. d. Univ.)

WOLFF.

Kurt Noack, *Physiologische Untersuchungen an Flavonolen und Anthocyanen*. Die in grünen Organen vorhandenen Flavonole können durch Hydrierung in die entsprechenden Anthocyane übergehen. Eine derartige Hydrierung hat Vf. schon früher bei der Autolyse von jungen Paeoniasproßachsen im  $O_2$ -freien Raum und als vitalen Prozeß bei *Polygonum compactum* nachgewiesen. Die zahlreichen, in der Literatur erwähnten Faktoren, die eine B. von Anthocyan bedingen, haben eine assimilationshemmende bzw. chloroplastenschädigende Wrkg. Besonders gilt das für die B. von Anthocyan nach Überschwemmung des Assimilationsgewebes mit Zucker. Mit Glucose überschwemmte *Lilium*laubblätter, die unter diesen Umständen im Licht Anthocyan bilden, enthalten kurz vor der Rötung nicht mehr Flavonol als frische Kontrollblätter, die davon ganz bedeutende Mengen enthalten. Der Flavonolgehalt der im dunkeln mit Zucker überschwemmten Blätter ist nicht größer als der frischer Blätter. Ein exakter Beweis ist die vom Vf. festgestellte Tatsache, daß *Lilium*laubblätter, deren Assimilation lediglich durch  $CO_2$ -Entzug behindert wird, sich im Lichte ebenfalls rot färben. Aus obigen Resultaten ergibt sich, daß in n. assimilierenden Zellen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, innerhalb der roten Blattvarietäten, keine Anthocyananreicherung auf dem Wege der Hydrierung der jederzeit vorhandenen Flavonole möglich ist und zwar auf Grund der  $CO_2$ -Assimilation selbst. Mit dieser scheint eine ständige Umwandlung im System Anthocyan—Flavonol verkoppelt zu sein derart, daß das Gleichgewicht fast vollständig nach der Seite der dehydrierten Stufe, also des Flavonols, verschoben ist. Eine Anreicherung an Anthocyan ist dagegen möglich in n. grünen Zellen mit gehemmter Assimilation, in Zellen zur Zeit der Chloroplastenausbildung oder -zerstörung, ferner in Zellen, die mit dem Assimilationsgewebe in lockerer

oder keiner Beziehung stehen. — Die plötzlich eintretende Rötung der Blüten von *Victoria regia* erfolgt auch im dunkeln in n. Weise; dieser Prozeß beruht nicht auf der Hydrierung schon vorhandener Flavonole, da diese erst gleichzeitig mit dem Anthocyan in größerer Menge entstehen. — Die Anthocyanine werden von Emulsin nicht angegriffen. Eine Reihe dieser Farbstoffe wird durch Aspergillus-tannase in Aglucon (Anthocyanidin) und Zucker gespalten. Leicht spaltbar sind: Cyanin, Pelargonin, Malvin, Chrysanthemin; etwas schwerer spaltbar ist der Mohrfarbstoff Mecocyanin, nicht spaltbar Violamin. Da letzterer Farbstoff anormale Verhältnisse in seiner Bindung an Zucker zeigt, scheint der Unterschied an der Spaltbarkeit der verschiedenen Anthocyane von Art und Ort der Zuckerbindung abzuhängen. Die Wrkg. einer Oxydasenkomponente auf den cycl. Bestandteil bei Wrkg. der Tannase auf die spaltbaren Farbstoffe konnte durch wenig HCl ausgeschaltet werden. Auch Flavonole können durch Tannase gespalten werden; untersucht wurde das Quercitrin und der rutinhaltige Auszug der Blätter von *Ruta graveolens*. Hefe spaltet in Abwesenheit von Zucker Anthocyanin. — Cyanidinchlorid läßt sich durch Erhitzen mit HCl und wenig  $\text{CH}_2\text{O}$  zu einer Substanz kondensieren, die große Ähnlichkeit mit vom Vf. aus anthocyaninfreien, gerbstoffhaltigen Pflanzenextrakten erhaltenen Gerbstoffroten besitzt; aus *Anthurium*blättern läßt sich ein Gerbstoffrot gewinnen, das mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine schöne blaue Färbung annimmt. Es scheint also ein Teil der Gerbstoffrote eine Brücke zwischen den Anthocyanen und den Phloroglucingerbstoffen darzustellen. (Ztschr. f. Botanik 14. 1—74. 1922 [Juni 1921.]; Sep. v. Vf.)

RAMMSTEDT.

E. Pantanelli, *Veränderungen des Stoffwechsels und der Zellpermeabilität in der Nähe des Gefrierpunkts*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5.] 27. I. 148; C. 1923. I. 461.) Die Verss. wurden mit Fruchtscheiben der Mandarine (*Citrus nobilis*) ausgeführt, deren Saft bei  $-6^\circ$  gefriert. Die Versuchstemp. wurde daher auf  $-5,5^\circ$  gehalten. Die Versuchsdauer betrug 12 Stdn. Die Mandarinscheiben wurden teils trocken dieser Temp. ausgesetzt, teils in W. oder wss. Lsgg. getaucht. Man beobachtet: 1. Eine fortschreitende Erhöhung der Zellpermeabilität, erkennbar an dem raschen Austritt von W. aus den trocken aufbewahrten Scheiben und an der Exosmose, die bei den in W. gelegten Scheiben auftritt. Sie wird begünstigt von solchen Substanzen, die schnell in die Zelle eintreten (*Glycerin*, A., *Citronensäure*, freies Alkali). — 2. Eine schnelle Zerstörung der Zucker, die von Substanzen eingeschränkt wird, welche von der Zelle aufgenommen und für die Atmung ausgenutzt werden können (*Glycerin*, A., *Citronensäure*). Den gleichen Effekt haben Stoffe, die die Exosmose der Zucker oder ihrer bei der respirator. Oxydation entstehenden Zwischenprodd. eindämmen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , *Citronensäure*). *Glucose*- u. *Saccharoselsgg.* wirken nicht in diesem Sinne, weil diese Zucker nicht von den Zellen aufgenommen werden. — 3. Eine lebhaftete Proteolyse, die in dem Maße zunimmt, wie durch Exosmose die l. Abbauprodd. entfernt werden u. die Zerstörung der Zucker fortschreitet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 28. I. 205—9. [2/3.\*] 1919. Rom, Inst. f. Pflanzenpathologie.)

OHLE.

H. Braun und C. E. Cahn-Bronner, *Der Verwendungsstoffwechsel pathogener Bakterien*. I. Mitteilung. (Vgl. auch Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 380; C. 1921. III. 488.) Kurzes Ref. nach Klin. Wchschr. vgl. C. 1923. I. 106. Die Einleitung deckt sich im wesentlichen mit den dort gemachten Ausführungen. I. Teil. Der Verwendungsstoffwechsel der Typhus- und Paratyphus-Bakterien. Vf. bestätigen das V. von  $\text{NH}_3$  assimilierenden Typhusstämmen, und zwar konnten sie mit Sicherheit feststellen, daß ein Typhuskranker entweder nur diesen Typ in sich beherbergt oder den anderen, der nicht zur Assimilation von  $\text{NH}_3$  befähigt ist. Zur Züchtung des ersten Typus diente ein fl. Nährboden mit Milchsäure als C- oder Energiequelle. Die Bebrütungsdauer der einzelnen

Passagen muß auf viele (20—25) Tage ausgedehnt werden, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Manche Stämme begannen nämlich erst nach mehreren Tagen sichtbar zu wachsen. — Das Verh. dieser Bakterien gegenüber PETRUSCHKYscher Lackmusmolke ließ keine sicheren Schlüsse darüber zu, ob die Alkaliproduktion in diesem Nährboden mit der  $\text{NH}_3$ -Assimilationsfähigkeit parallel geht. Diese Unsicherheit ist in der schwankenden und nicht genau bekannten Zus. dieser natürlichen Lackmusmolke begründet. Die Verss. wurden daher mit künstlicher Lackmusmolke fortgesetzt, die nach der Vorschrift von SEITZ (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 71. 405; C. 1912. II. 1301) bereitet worden war und in Kulturen mit dünner Schicht, d. h. bei reichlicher  $\text{O}_2$ -Zufuhr, den Bakterien ein schnelles Wachstum ermöglichte. Während die  $\text{NH}_3$ - nichtassimilierenden Typhusstämmen diese künstliche Lackmusmolke nur röteten, aber keinen Umschlag derselben in Blau bewirkten, trat dieser bei Beimpfung mit  $\text{NH}_3$ -assimilierenden Typhusstämmen unter geeigneten Bedingungen stets ein. Das Pepton ist für diesen Farbumschlag nicht verantwortlich zu machen; es bewirkt bei manchen Stämmen im Gegenteil eher eine Hemmung der Alkaliproduktion. — Eine vergleichende Unters. über die Verwertbarkeit verschiedener C-Quellen durch gasbildende und gaslose *Paratyphus-B.*, *Gärtner.*,  *$\text{NH}_3$ -assimilierende* und *nicht assimilierende Typhusbacillen* bei Anwendung von  $\text{NH}_3$  als einziger N-Quelle ergab folgende Resultate: *HCOOH* und *Weinsäure* können von keiner der 5 Arten assimiliert werden. *Milchsäure*, *Citronensäure*, *Glycerin* und *Glucose* erlauben dagegen allen mit Ausnahme der  $\text{NH}_3$ - nicht assimilierenden Typhusstämmen ein gutes Wachstum. Gegenüber *Bernsteinsäure* und *Arabinose* verhalten sich die beiden Typen der Typhusbacillen gleichartig; sie können darauf nicht gedeihen, während die 3 anderen Arten damit stets angingen. Die *Äpfelsäure* bietet diesen 3 Arten ebenfalls ausreichende Lebensbedingungen, während die  $\text{NH}_3$ -assimilierenden Typhusstämmen dieser Säure gegenüber ein wechselndes Verh. zeigten. *Essigsäure* und *Oxalsäure* werden von den Typhusarten nicht assimiliert. Von den Para-Typhus-B-Bacillen wuchsen einige Stämme auf den Essigsäure- $\text{NH}_3$ -Nährböden, andere nicht. Oxalsäure genügte hingegen allen diesen Stämmen als C-Quelle. Die gaslosen Paratyphus-B-Bacillen zeigten jedoch auch gegen diese Säure kein einheitliches Verh. Den Gärtnerbacillen genügt wohl die Essigsäure aber nicht die Oxalsäure. *Nitrat-N* vermögen alle diese Bakterien nicht zu assimilieren. Des weiteren wurde die Ausnützbarekeit einiger *Aminosäuren* für sich und im Gemisch mit *Milchsäure* untersucht. Die  $\text{NH}_3$  nicht assimilierenden Typhusbacillen vermochten auf keinem der geprüften Nährböden zu gedeihen. *Glykocoll*, *Leucin* und *Tyrosin* für sich gestatten keiner der anderen Bakterienarten Wachstum, wohl aber wenn *Milchsäure* zugefügt wird. Die einzige Säure, die von allen 4 Arten gleich gut verwertet wird, ist *Alanin*. Fast eben so gut wird *Asparaginsäure* assimiliert, jedoch wurden mit 2  $\text{NH}_3$ -assimilierenden Typhusstämmen negative Ergebnisse erhalten. Die Verwertung dieser Aminosäuren dürfte also auf eine  $\text{NH}_3$ -Assimilation zurückzuführen sein. Eine Sonderstellung nimmt das *Tryptophan* ein, das indessen je nach der Darstellungsweise in verschiedenem Grade ausgenutzt wird. In einer Nährfl., die 0,5% dieser Aminosäure und 0,5% milchsaures Na enthielt, wuchsen alle Stämme. Nur mit einem Präparat der GRENZACH-Werke wurden in allen Fällen negative Ergebnisse erhalten. Die Verwertbarkeit des Tryptophans wird auf Sprengung des Indolringes zurückgeführt. Andere Indolderiv. wie *Indol- $\alpha$ -carbonsäure* und *Indol- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure*, sowie das *Indol* selbst können dagegen das Tryptophan nicht ersetzen. *Harnstoff* als alleinige C- und N-Quelle genügt keiner der untersuchten Bakterienarten. Sobald aber der Nährboden außerdem noch *Milchsäure* enthält, tritt Wachstum ein mit Ausnahme bei den  $\text{NH}_3$  nicht assimilierenden Typhusbacillen. *Hippursäure* und *Harnsäure* wurden von keiner der Bakterienarten ausgenutzt. Auf *taurocholsaurem Na* und *Hefenucleinsäure*

gingen nur die  $\text{NH}_3$  nicht-assimilierenden Typhusbakterien nicht an. — Bezüglich der *Virulenz* gegenüber weißen Mäusen verhalten sich die beiden Typhusstämme gleich. Gegen *Trypstaflavin* zeigen beide Typen ebenfalls eine etwa gleich große Empfindlichkeit. Ebenso wenig unterscheiden sie sich in ihrem Verh. gegen agglutinierende Seren. — Die Umwandlung des einen Typus in den andern auf experimentellem Wege ist in einigen Fällen, jedoch nicht immer gelungen. So konnte aus dem  $\text{NH}_3$  nicht assimilierbaren Typus durch Einsaat ganzer Schrägagarkulturen in den fl. Milchsäure- $\text{NH}_3$ -Nährboden der  $\text{NH}_3$ -assimilierende Typ herausgezüchtet werden. Daraus geht hervor, daß bei dem ersten Typ auch anspruchslosere Individuen vorkommen, die sich durch geeignete Züchtung anreichern lassen. Die wichtige Eigenschaft der  $\text{NH}_3$ -Assimilation ist also nicht als artspezifisches Merkmal zu betrachten. (Biochem. Ztschr. 131. 226—71. 11/8. [18/4.] 1922. Frankfurt a. M., Univ.) OHLE.

H. Braun und C. E. Cahn-Bronner, *Der Verwendungsstoffwechsel pathogener Bakterien*. II. Mitteilung. (I. vgl. vorst. Ref.). II. Teil. Die Ernährungsbedürfnisse und synthetischen Fähigkeiten der Paratyphus-A-Bacillen. Die Umzüchtung der  $\text{NH}_3$  nichtassimilierenden Stämme in  $\text{NH}_3$  assimilierende durch massige Einsaat der ersteren in den Milchsäure- $\text{NH}_3$ -Nährboden gelingt hier leichter und mit größerer Regelmäßigkeit als bei den Typhusbacillen. Die so gewonnenen Paratyphus-A-Bacillen haben andere Ernährungsbedürfnisse als die Paratyphus-B-Bacillen, stehen vielmehr den  $\text{NH}_3$ -assimilierenden Typhusstämmen sehr nahe. Sie können weder *Essigsäure* und *Oxalsäure* noch *Arabinose* ausnutzen, in den meisten Fällen auch nicht *Bernsteinsäure* und *Äpfelsäure*. Dagegen vermochten einige Stämme *Nitrat-N* in Ggw. von *Milchsäure* zu assimilieren. *Glykokoll*, *Alanin*, *Asparaginsäure* und *Leucin* werden nur im Gemisch mit *Milchsäure* durchgängig verwertet, für sich allein entweder gar nicht (*Glykokoll*, *Leucin*) oder mit wechselndem Erfolge. — In seinem agglutinator. Verh. gleicht, der anspruchslosere Typus den  $\text{NH}_3$ - nicht assimilierenden Stämmen und unterscheidet sich deutlich von den Paratyphus-B-Bacillen.

III. Teil. Die Ernährungsbedürfnisse der SHIGA-KRUSE-Dysenteriebacillen und die Toxinbildung unter einfachsten Ernährungsbedingungen. Die  $\text{NH}_3$ -assimilierenden Stämme bläuen nach vorangehender Rötung die PETRUSCHKYsche Lackmusmolke, nicht aber die SEITZsche. Dieser Unterschied beruht darauf, daß sie *Citronensäure* nicht ausnutzen können. Die  $\text{NH}_3$  nicht assimilierenden Stämme bewirken in beiden Fällen keinen Farbenschlag. Die Umwandlung dieses Typus in den  $\text{NH}_3$ -assimilierenden gelingt auch hier, aber schwieriger als bei den Typhusbacillen. Sie sind anspruchsvoller als die Typhusbacillen und unterscheiden sich von ihnen insbesondere durch ihr Unvermögen, *Citronensäure* und *Asparaginsäure* zu assimilieren. — Die Milchsäure- $\text{NH}_3$ -Kulturen der Dysenteriebacillen bilden das typ. Toxin, das durch Verss. an Kaninchen nachgewiesen wurde. Es wird durch spezif. Immenserum neutralisiert.

Für die Colitisbacillen ist gleichfalls die Unfähigkeit, *Citronensäure* zu verwerten, charakterist. Gegenüber *Milchsäure*, *Bernsteinsäure* und *Äpfelsäure* zeigen die verschiedenen Stämme ein unterschiedliches Verh., indem die einen in Ggw. von  $\text{NH}_3$  als einziger N-Quelle gedeihen, die anderen nicht. (Unterschied von den SHIGA-KRUSE-Bacillen). Diejenigen Stämme, die beim Überimpfen vom Nähragar auf den Milchsäure- $\text{NH}_3$ -Nährboden nicht angehen, können durch Passagen auf *Äpfelsäure-NH<sub>3</sub>* doch zum Wachstum auf Milchsäure- oder Bernsteinsäure-Nährböden gebracht werden. Ferner ergab sich, daß das Vermögen der  $\text{NH}_3$ -Assimilation nicht mit der Indolbildung und der Maltosespaltung in Lackmus-Maltose-Agar in Zusammenhang steht.

IV. Teil. Unterss. über die  $\text{NH}_3$ -Assimilation einiger weiterer pathogener und saprophyt. Bakterienarten. Die untersuchten Kulturen

von FRIEDLÄNDER-Bacillen wuchsen alle im Milchsäure-NH<sub>3</sub>-Nährboden. — Die typ. *Cholera*vibrionen wachsen wohl nach dem Überimpfen vom Nähragar auf den Milchsäure-NH<sub>3</sub>-Nährboden, lassen sich darin aber nicht in Passagen züchten. *Vibrio* METSCHNIKOFF geht darin überhaupt nicht an. Dieses Verh. ändert sich nicht, wenn man die Milchsäure durch Citronensäure, Äpfelsäure oder Glycerin ersetzt. Auch Nitrat als einzige N-Quelle wird nicht verwertet. Im Asparaginsäure- oder Leucin-Milchsäure-Nährboden ist nur 1 Stamm von *Vibrio* METSCHNIKOFF gewachsen. Da die Ausnutzung der Aminosäuren als NH<sub>3</sub>-Assimilation aufzufassen ist, tritt insbesondere an diesem Beispiel in Erscheinung, in wie hohem Grade diese Eigenschaft von den sonstigen Ernährungsbedingungen abhängt. Der an die Ausnutzung von Asparaginsäure, bezw. Leucin gewöhnte Stamm vermag nun auch in der Milchsäure-NH<sub>3</sub>-Nährfl. zu gedeihen, wenn noch 0,3% Traubenzucker zugesetzt wird, ohne diesen hingegen nicht. — Die *Proteus*bacillen wachsen wohl nach der Überimpfung vom Nähragar im Milchsäure-NH<sub>3</sub>-Nährboden sowie auf gewissen Aminosäuren in Ggw. von Milchsäure, lassen sich jedoch darauf nicht in Passagen fortzüchten. Das anfängliche Wachstum ist daher in diesen Fällen auf andere Nährstoffe zurückzuführen, wahrscheinlich auf die Zersetzungsprodd. der abgestorbenen Bacillen. Die *Proteus*bacillen sind also nicht zur NH<sub>3</sub>-Assimilation befähigt. — Unter den geprüften Stämmen von *Bacillus faecalis alcaligenes* fanden sich NH<sub>3</sub> assimilierende und nicht assimilierende. — *Bacillus pyocyaneus* ist von allen untersuchten Bakterienarten die anspruchsloseste. Er vermag sogar in Amcisensäure-NH<sub>3</sub> und Carbonat-NH<sub>3</sub>-Nährböden, wenn auch spärlich, aber in Passagen zu wachsen. Ob dieses Wachstum unter so ungünstigen Bedingungen nicht noch auf andere C- oder N-Quellen zurückzuführen ist, ließ sich nicht einwandfrei entscheiden.

V. Teil. Die Ernährungsbedürfnisse der Colibacillen. Charakteristisch ist, daß sie zum Unterschied von den Paratyphus-B-Bacillen, denen sie in ihrem ernährungsphysiol. Verh. sehr nahe stehen, Citronensäure nicht assimilieren können. Die zum Vergleich herangezogenen *Paracolibacillen* zeigten ein sehr wechselndes ernährungsphysiol. Verh. Einige Stämme verhielten sich ähnlich wie die Colibacillen, andere wichen indessen stark von ihnen ab. Auch hieraus geht also hervor, daß die *Paracolibacillen* keine einheitliche Art darstellen.

VI. Teil. Ist eine NH<sub>3</sub>-Assimilation auch unter Sauerstoffabschluß möglich? Zur Prüfung auf Anaerobiose wurden einerseits fl. Nährböden mit einem Pyrogallol-KOH-Verschluß, andererseits Agar-Schüttelkulturen verwendet. Dabei wurde beobachtet, daß eine Zerreißen der Agarsäule infolge der durch die Bakterien bewirkten Gasentw. nur dann eintritt, wenn die Agarsäule dem Glase ganz fest anliegt, so daß das Gas nicht auf dem kürzesten Wege hinausschiffundieren kann. Das Auftreten von Gasblasen oder Spalten in der Agarsäule spricht also für anaerobes Wachstum. — Die Ernährungsbedürfnisse aller unters. Bakterien sind unter anaeroben Bedingungen durchweg größer als in Ggw. von O<sub>2</sub>. Zum Leben ohne O<sub>2</sub> muß eine besonders geartete Energiequelle und gleichzeitig eine komplizierte organ. N-Verb. zur Verfügung stehen.

Für die Systematik der Bakterien lassen sich diese Stoffwechselunterschiede nur mit Vorbehalt verwenden. Dabei sind 3 Punkte zu beachten: 1. Die Eigenschaften, die konstant vorhanden sind; 2. solche, die konstant fehlen; 3. schwankende Eigenschaften, wobei die in einer ganz bestimmten Richtung gehende Unbeständigkeit ebenso charakterist. für die betreffende Art sein kann wie die konstanten Eigenschaften. (Biochem. Ztschr. 131. 272—314. 11/8. [18/4.] 1922. Frankfurt a. M., Univ.)

OHLE.

Walter Seiffert, *Der Löhnersche Randwulst am keimfreien Hof als Stütze des Arnoldschen Grundgesetzes*. II. (Vgl. Biochem. Ztschr. 129. 50; C. 1922. III. 387.)



Vf. verweist gegenüber COBET u. VAN DER REIS (Biochem. Ztschr. 129. 73; C. 1922. III. 387) auf die Abbildungen in seiner früheren Arbeit, aus denen man ein Hineindiffundieren von Nährstoffen nur bis zu einer gewissen Grenze erkennen kann, über die hinaus der Randwulst aber noch verfolgt werden kann. Auch hält Vf. daran fest, daß der Randwulst jenseits der höchsten baktericiden Verdünnung liegt, wo eine Entgiftung ausgeschlossen ist. Die vom Vf. hervorgehobenen Unterschiede in den oligodynam. Randwülsten beruhen auf graduellen Differenzen in der Stärke der Anregung bakteriellen Stoffwechsels durch oligodynam. Substanzen, wie auf Verschiedenheiten im Gehalt des Nährbodens an Nährstoffen. Vf. bringt noch einige ergänzende Literaturangaben. (Biochem. Ztschr. 133. 46—48. 29/11. [10/7.] 1922. Marburg, Inst. f. experim. Ther.)

LEWIN.

B. Cobet und V. van der Reis, *Zur Frage der Entstehung der Löhnerschen Randwülste*. (Vgl. vorst. Ref.) Der sicher alimentäre Randwulst soll nach Vf. ohne scharfe Grenze in den angeblich oligodynam. übergehen. Neuerdings ermittelten Vf. bei Verwendung von ENDO-Agar eine weniger gute Nährstoffbegünstigung als mittels gewöhnlichen Agars. SEIFFERTS Befunde an ENDO-Platten können aus Verstärkung der Nährstoffbegünstigung erklärt werden, nämlich durch Entgiftung schädlicher Substanzen. Es wäre etwa an eine Ausfällung des Sulfits durch diffundierende Ag-Ionen zu denken. (Biochem. Ztschr. 133. 49—51. 29/11. [10/7.] 1922. Jena u. Greifswald, Med. Kliniken.)

LEWIN.

Josef Schumacher, *Über oligodynamische Metallwirkung*. Der Nachweis freier Metallionen in oligodynam. gemachtem W. gelingt mittels der Leukomethylenblau-methode des Vf. (Dermatol. Wchschr. 61. 1045). Die freien Metallionen wirken im Gegensatz zu den komplexen auf katalyt. Wege äußerst stark O-übertragend. Das läßt sich an toten Zellen histochem. beweisen, aber auch an der lebenden Zelle durch die Steigerung der Oxydationsvorgänge (Zellvermehrung, Toxinproduktion) bei Ggw. geringer Menge freier Ionen; hierdurch und durch die besonders guten Ernährungsbedingungen infolge der direkten Nachbarschaft des keimfreien Hofes ist auch die B. des LÖHNERschen Randwulstes erklärlich. Der keimfreie Hof verdankt seine Entstehung der Wrkg. höherer Konz. freier Metallionen und wahrscheinlich auch der dadurch dort herrschenden höheren O-Spannung. (Biochem. Ztschr. 134. 398—404. 30/12. [15/9.] 1922. Berlin.)

WOLFF.

K. W. Jötten, *Über das sogenannte d'Herellesche Phänomen*. Bei starkem Bakterienzerfall durch Einbringen sehr großer Mengen Bakterien in ein Bouillonröhrchen oder durch künstliche Verdauung mit *Trypsin*, auch wenn dieses der vorher durch Erhitzen abgetöteten Kultur zugesetzt wurde, konnte das lyt. Agens zur Darst. gebracht werden. Auch Passageverss. gelingen mit abgetöteten Kulturen. Die aus Diffusionsverss. zu erschließenden Größenverhältnisse sprechen wie anderes gegen die Annahme eines belebten Virus. (Klin. Wchschr. 1. 2181—82. 28/10. [22/9.\*] 1922. Leipzig, Hyg. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

W. Borchardt, *Biologische Untersuchungen über die Natur des d'Herelleschen Phänomens*. Bericht über den Gang von Unterss., aus deren Ergebnissen Vf. schließt, daß aktiviertes *Trypsin* des Pankreas die auslösende Rolle beim d'HERELLESchen Phänomen spielt. Dieses scheint derartigen Zerfall des wachsenden und sich teilenden Bakterienleibes zu bewirken, daß das darin vorhandene proteolyt. Ferment oder eine Vorstufe desselben gewissermaßen herausgeschält wird, das sich nun seinerseits wiederum anschießt, eine deletäre Wrkg. auf gleichartige oder verwandte Bakterien auszuüben. Pankreaspräparate allein fand Vf. im Gegensatz zu PICO (C. r. soc. de biologie 86. 1106; C. 1922. III. 440) und JÖTTEN (vorst. Ref.) unwirksam, Extrakte aus Pankreas + Darmschleimhaut (der Katze) dagegen wirksam. (Klin. Wchschr. 2. 295—97. 12/2. Hamburg, Krankenh. St. Georg; Krankenhaus Eppendorf, Physiol. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

Walter Seiffert, *Das d'Herellesche Phänomen als „Exogene Autolyse der Bakterien.“* Unters. über die Ursache der in jeder einzelnen Phase des Phänomens möglichen Variationen, über die Spezifität verschiedener Lysate, ihre Eigenart und deren Änderung durch Absättigung mit dem Ergebnis, daß kein einziger Befund zur Annahme eines lebenden Virus zwingt, vieles aber dagegen spricht. Als Herkunftsort des dann anzunehmenden Fermentes müßten nach allem die Bakterien selbst gelten. Vf. nimmt an, daß sie von vornherein befähigt sind, Fermente zu produzieren, die zur eigenen Auflösung führen, daß diese aber in jungen Kulturen erst dann in Erscheinung treten, wenn entsprechende Fermente den Bakterien von außen zugeführt werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 98. 482—514. 9/12. [23/9.\*] 1922. Marburg-Lahn, Inst. f. exp. Therap. „EMIL V. BEHRING.“) SPIEGEL.

R. Otto und H. Munter, teilweise mit C. C. Chou, *Das bakteriophage Lysin, seine Beziehungen zum Bacterium und zu dem Antilysin.* (Weitere Beiträge zum d'Herelleschen Phänomen.) (Vgl. Vf. und WINKLER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 96. 118; C. 1923. I. 258. Vgl. auch OTTO und WINKLER, Dtsch. med. Wchschr. 48. 383; C. 1922. III. 439.) Als „bakteriophages Lysin“ bezeichnen Vf., um bzgl. seiner Natur nicht vorzugreifen, das beim d'HERELLESchen Phänomen wirksame Agens. Für seine Gewinnung kommt neben der Filtration auch dem Erhitzen begünstigende Wrkg. zu, in geringerem Grade dem Zusatz von *kolloidalem S.* Ausschlaggebend ist die benutzte Kultur. — Bei Verdünnung des Lysins erhaltene Lsgg., die selbst keine bakteriophage Wrkg. mehr erkennen lassen, und durch Hitze inaktiviertes Lysin wirken im „Passagevers.“ optimal lysinogen, müssen also noch Reste und Vorstufen des Lysins enthalten. Für die danach bevorzugte Annahme eines Fermentes spricht auch, daß inaktiviertes Lysin die Wrkg. von Lysin nicht verstärkt. — Zusatz von *Aminosäuren* ist ohne Einfluß auf B. des Lysins, schützt dieses aber vor Hitzeinaktivierung. — Das Lysin wird von den lebensfähigen Bakterien spezif. adsorbiert und verschwindet zunächst vor Auftreten neuen Lysins; dabei herrscht Abhängigkeit von der Temp. — Die Verb. Lysin-Antilysin ist ähnlich wie Toxin-Antitoxin bis zu einer gewissen Zeitgrenze dissoziierbar, die Affinität des Lysins zu den Bakterien ist anscheinend stärker als diejenige zum Antilysin. Mit Lysin beladene Bakterien waren nach 1-std. Bindung trotz Zusatzes von Antilysin auf der Agarplatte nicht mehr züchtbar. Züchtung eines „serumfesten Bakteriophagen“ gelang nicht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 98. 302—27. 9/12. 1922. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH.“) SPIEGEL.

Hans Müller und Leo Müller, *Über Vergärung des Glycerins bei Gegenwart von Schwefel.* Während Glycerin unter n. Bedingungen von Hefe nur in ganz geringem Umfange unter  $\text{CO}_2$ -Entw. zerlegt wird, findet in Ggw. von S eine reichliche B. von  $\text{CO}_2$  statt, die von einer lebhaften  $\text{H}_2\text{S}$ -Entbindung begleitet wird. Vf. deuten den Vorgang so, daß durch den S das Glycerin zum Glycerinaldehyd bezw. Methylglyoxal oxydiert wird im Sinne der Gleichung:



welch letzteres dann gemäß dem NEUBERGSchen Gärungsschema weiter zerfällt. (Helv. chim. Acta 5. 628—29. 1/7. [13/6.] 1922. Basel, Physiol. chem. Anst.) OHLE.

Richard Labes, *Über die fördernde Wirkung von Kohlensuspensionen und anderen Körpern mit großer Oberflächenentwicklung, wie Kolloidkieselsäure, Ferrum phosphoricum, Agar-Agar auf die Bildung von Gärungsgasen durch Bacterium coli in eiweißfreien Nährlösungen.* Der Nährboden hatte folgende Zus.: Traubenzucker (variiert von 3—0,3%),  $\text{MgSO}_4$  0,01%,  $\text{NaCl}$  0,18%,  $\text{KCl}$  0,075%, milchsaures  $\text{NH}_4$  0,63—0,063% und  $\text{CaCl}_2$  0,01%. Das milchsaure  $\text{NH}_4$  kann ersetzt werden durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Asparagin, bernsteinsaures  $\text{NH}_4$  oder Harnstoff. Die Gärgasbildung bleibt aus, wenn die N-Quelle fehlt. Sie wird ausgelöst durch eine Aufkochung von Agar, durch Aufschwemmungen von Ferrum phosphoricum, kolloidaler  $\text{SiO}_2$  und

Kohle. Von letzterer kamen zur Anwendung: *Carcolid* und *Blutkohle*, zum Teil ohne Vorbehandlung, zum Teil nach Extraktion mit HCl. Ein aus Traubenzucker durch Übergießen mit konz.  $H_2SO_4$  hergestelltes Kohlepräparat rief indessen keine Gasentw. hervor. Nicht so konstant waren die Wrkgg. der  $SiO_2$ . Im allgemeinen trat die Gärgasbildung um so früher und besser ein, je älter das verwendete  $SiO_2$ -Gel war. Bei Verwendung kolloidaler  $SiO_2$ -Lsgg. setzte die Gasentw. erst dann ein, wenn die Ausflockung begann. Außer gefällttem *Ferriphosphat* wurde auch das MERCKSCHE *Ferrum phosphoricum albuminatum* herangezogen. Der Eiweißgehalt dieses Präparates ist für die Gärung unwesentlich, da sie nicht eintrat, wenn die N Quelle des Nährbodens fortgelassen wurde. — Die Wirksamkeit dieser Aufschwemmungen beruht wahrscheinlich auf ihrer starken Oberflächenentw. und damit in Zusammenhang stehenden Adsorptionsvorgängen. Sie scheinen insbesondere dadurch zu wirken, daß sie die für die Bakterien wohl ungünstige Übersättigung der Nährlsg. mit den Gärgasen aufheben, indem sie diese an ihrer Oberfläche zu Gasblasen vereinigen. (Biochem. Ztschr. 130. 1—13. 20/6. [24/2.] 1922.) OHLE.

M. A. Botez, *Über die Anpassung von Mikroben durch Variation und Selektion*. Durch Anpassung brachte Vf. *Cholera vibrionen* dazu, sich auf Methylviolett-nährboden zu entwickeln. (C. r. soc. de biologie 87. 817. 24/6.\* 1922. Cluj.) LEWIN.

I. Balteano, *Untersuchungen über die Ausscheidung des Bacillus Eberth und von Paratyphusbacillen bei Meerschweinchen*. Paratyphusbacillus A und Bac. EBERTH wirken bei Meerschweinchen selbst nach subcutaner Injektion großer Dosen nicht septikaemisch. Noch nach 20 Tagen finden sich die Bacillen im Darmkanal. Paratyphus B ist pathogen für Meerschweinchen. Alle hier untersuchten Bacillen werden durch den Darm ausgeschieden. (C. r. soc. de biologie 87. 931—32. 14/10.\* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.

A. A. Krontowski und J. W. Hach, *Über die Anwendung der Methode der Gewebeskultur zum Studium des Flecktyphusvirus*. (Zur Frage der Kultivierung des Flecktyphusvirus.) Bei asept. Aufbewahrung (bei 38—39°) der Milzstückchen flecktyphuskranker Meerschweinchen wird deren Virulenz schon nach 24 Stdn. bedeutend herabgesetzt; nach 2tägiger Aufbewahrung verursacht die Verimpfung keine deutliche Erkrankung mehr. Gehirn erzeugte nach 3tägiger Aufbewahrung noch in einem Falle zweifelsfreie Erkrankung, nach 5tägiger Aufbewahrung nicht mehr. Die Verimpfung 3—5tägiger Gewebeskulturen aus der Milz flecktyphuskranker Meerschweinchen erzeugt bei gesunden Schweinchen echten, experimentellen Flecktyphus, das Flecktyphusvirus kann also in Gewebeskulturen weiterleben. (Münch. med. Wchschr. 70. 144—46. 2/2. Kiew, bakteriolog. Inst.) FRANK.

L. Convy, *Notiz über zwei Epidemien von Dengue in Beirut*. Als Erreger wurde eine auf Kaninchen überimpfbare *Spirochäte* nachgewiesen. Durch Injektion der Leibessubstanz von Phlebotomus pappatasi kann man bei Kaninchen das typ. Krankheitsbild hervorrufen. (Ann. Inst. Pasteur 36. 851—58. Dez. 1922.) LEWIN.

S. Costa und L. Boyer, *Über ein eiweißfreies Substrat für die Isolierung, Kultur und Konservierung des Gonococcus*. Das Substrat wird aus 500 g Rindfleisch, 5 g NaCl, 20 g Pepton, 30 g Agar, 10 g Tragant und W. hergestellt. (C. r. soc. de biologie 87. 856—58. 15/9.\* 1922. Marseille, Lab. de Bactériol.) LEWIN.

S. Costa und L. Boyer, *Über die Gegenwart stärkehaltiger Substanzen in Tragant und ihre Nutzlosigkeit für Gonokokkenskulturen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die günstige Wrkg. des Tragantgummis ist nicht auf den Gehalt an stärkeartigen Substanzen zurückzuführen. (C. r. soc. de biologie 87. 858—59. 15/9.\* 1922. Marseille, Lab. de Bactériol.) LEWIN.

N. Cholodnyj, *Über Eisenbakterien und ihre Beziehungen zu den Algen*. Die an Algenfäden, hauptsächlich bei *Conferva* vorkommenden Knöllchen bestehen aus

mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  inkrustierter Gallerte, sind aber keine Verdickungen der Zellmembranen. Ihre B. ist der Lebenstätigkeit des Eisenbakteriums *Sideromonas Confervarum* n. g., n. sp. zuzuschreiben, eines kurzen Coccobacillus ( $0,9 \times 0,6 \mu$ ), dessen Zellen sich gern zu Ketten anordnen. Es ist wahrscheinlich, daß das Zusammenleben von *Sideromonas* und *Conferva* den Charakter einer Symbiose hat. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 326—46. 23/12. [25/4.] 1922.)

RAMMSTEDT.

S. Metalnikow, *Eine Epidemie bei den Raupen von Galleria mellonella*. Gelegentlich einer schweren Epidemie in einer jahrelang gesunden Zucht von Raupen der Bienenmotte konnte Vf. aus dem Blut längliche Stäbchen u. einen *Micrococcus* isolieren. Beide wachsen gut auf Agar, noch besser auf Gelatine bei  $25^\circ$ . Das Stäbchen bildet auf Agar weiße dichte Kulturen, verflüssigt langsam Gelatine, koaguliert nicht die Milch, ist grampositiv und bildet reichlich endständige Sporen. Die Mikrokokken geben auf Agar durchscheinende Kulturen, verflüssigen sehr schnell Gelatine, kogulieren Milch und sind gramnegativ. Die Kulturen verlieren schnell ihre Virulenz. — Einige Monate später entwickelte sich eine neue Epidemie, als deren Erreger Vf. ein größeres Stäbchen und den *Micrococcus* fand. Dieses Stäbchen ist gramnegativ und bildet d. Sporen in der Körpermitte. Diese beiden Bakterien waren stärker giftig und verloren ihre Virulenz nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 68—70. 3/7.\* 1922.)

SCHMIDT.

Wl. Butkewitsch, *Über die Bildung der Citronensäure und Oxalsäure in den Citromyceskulturen auf Zucker und das Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Säuren*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 129. 464; C. 1922. III. 840.) Zur Trennung der beiden Säuren benutzt Vf. die verschiedene Löslichkeit ihrer Ca-Salze in HCl bzw. Essigsäure. Aus den Kulturfl. wurden sie gemeinsam als Ca-Salze ausgeschieden. Durch Behandlung dieses Nd. mit der dem angewandten  $\text{CaCO}_3$  äquivalenten Menge HCl wurde das Citrat herausgelöst, während das Oxalat zurückbleibt. Zur Kontrolle diente folgendes Verf. Das Ca-Salzgemisch wird in der genügenden Menge HCl völlig gel. und durch Zusatz der der angewandten HCl äquivalenten Menge Na-Acetat die Oxalsäure als Ca-Oxalat ausgefällt. Aus den Mutterlaugen wird durch Neutralisation mit  $\text{NH}_3$  das Ca-Citrat abgeschieden. Die Genauigkeit dieser Methode ist für das Oxalat gut, für die Citronensäure schlechter, aber für die Zwecke dieser Unters. hinreichend. — Außer verschiedenen *Citromyces*stämmen wurden noch drei *Penicillium*arten auf die Fähigkeit, aus Zucker Citronensäure zu bilden, untersucht. Mit Ausnahme von *Penicillium glaucum* bilden alle Citronensäure neben Oxalsäure, wenn sie auf  $10\%$ ig. Rohrzuckerlsg. in Ggw. von  $\text{CaCO}_3$  und bei relativem N-Mangel ( $0,1\%$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  oder Bohnenabsud nach MAZÉ) gezüchtet werden. Die Mengen der in den Kulturen angereicherten Citronensäure u. Oxalsäure in den meisten Fällen umgekehrt proportional. Diese Korrelation läßt auf eine Umwandlung der Citronensäure in Oxalsäure schließen, wie bereits von WEHMER angenommen wurde. (Biochem. Ztschr. 131. 327—37. 11/8. [19/4.] 1922. Moskau, Landw. Akademie.)

OHLE.

W. Butkewitsch, *Über den Verbrauch und die Bildung der Citronensäure in den Kulturen von Citromyces glaber auf Zucker*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Citronensäure bildet sich nicht nur unter anormalen Entwicklungsbedingungen des Pilzes, sondern auch bei einem Überschuß aller notwendigen Nährstoffe. Der Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  zu solchen Kulturen ruft eine reichliche Ablagerung von Calciumcitrat hervor. — Die Citronensäure wird als solche oder als Na-Salz auch in Ggw. von Zucker verbraucht. Sobald die an die Base gebundene Citronensäure angegriffen wird, beobachtet man das Auftreten von Oxalsäure. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß auch normalerweise die Citronensäure ein intermediäres Stoffwechselprod. dieser Pilze darstellt. — Der „ökonom. Koeffizient“ für die Ausnützung der Citronensäure nähert sich in verd. Lsg. dem für Zucker. Steigt der Citronensäuregehalt

der Lsg., so nimmt der ökonom. Koeffizient ab. Bei hoher Konz. verbraucht der Pilz die Säure forciert und unproduktiv. Durch Kombination von Zucker mit Citronensäure übersteigt die Produktivität des Stoffwechsels erheblich die Werte, die sie für die beiden C-Quellen allein erreicht. — Die Ggw. von Citronensäure in den Kulturen von *Citromyces glaber* mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als N-Quelle beseitigt die nachteilige Einw. der  $\text{HNO}_3$ , die in den Kulturen auf Zucker sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Die Ggw. dieser Säure scheint die Ausnutzung der  $\text{HNO}_3$  durch den Pilz zu begünstigen. — Zusatz von  $\text{ZnSO}_4$  ruft eine beträchtliche Entwicklungsbeschleunigung hervor. (Biochem. Ztschr. 131. 338—50. 11/8. [19/4.] 1922. Moskau, Landw. Akademie.)

OHLE.

Y. Khouvine-Delaunay, Über einen Cellulose verdauenden Anaerobier im menschlichen Darm. Der hier beschriebene stäbchenförmige Mikroorganismus verdaut ausschließlich Cellulose. Die bakterielle Celluloseverdauung beim Menschen will Vf. hiermit zum ersten Male festgestellt haben. (C. r. soc. de biologie 87. 922—23. 14/10.\* 1922. Inst. PASTEUR.)

LEWIN.

### 3. Tierchemie.

Samuel Amberg und Mary E. Mayer, Die Isolierung eines Stoffes aus dem Urin mit Eigenschaften der Citronensäure. Beschreibung eines das Arbeiten mit geringen Gas Mengen erleichternden Apparates. (Vgl. AMBERG und MC CLURE, Amer. Journ. Physiol. 44. 453; C. 1922. III. 455.) Es gelang, die vermeintliche Citronensäure in Form eines noch nicht ganz reinen Ba-Salzes zu fassen, das in den Rkk. und annähernd bzgl. des Verhältnisses zwischen dem bei dem Verf. von KUNZ gebildeten Pentabromaceton und dem mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelten CO mit Citronensäure übereinstimmte. — Das CO wurde in einem SCHIFFSchen Nitrometer über 50% ig. KOH aufgefangen. Auf das mit W. gefüllte capillare Ansatzrohr wird mittels Gummistopfens ein kurzes Gasometer aufgesetzt, das am Boden ein enges Seitenrohr zur Verb. mit einem Niveaugefäß hat und von diesem aus mit ammoniakal.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lsg. gefüllt wird. Nachdem hier die Absorption des CO aus dem von der SCHIFFSchen Bürette aus hineingeführten Gase vollendet ist, kann der etwaige Rest zur Messung in ein zweites ähnliches Gasometer übergeführt werden. (Amer. Journ. Physiol. 60. 564—73. 1/5. [10/2.] 1922. Chicago, Childrens Mem. Hosp. Rochester [Minnesota], Univ. of Minnesota.)

SPIEGEL.

S. Nakagawa, Über den Begriff Nucleine. Ein mit Essigsäure ausgefälltes Nucleoprotein aus Spermatozoenköpfen mit 3,46% P und 17,13% N wurde zur Entfernung von beigemengtem Eiweiß mit Pepsin-HCl verdaut, wobei in einigen Tagen vollständige Lsg. erfolgte, indem die Nucleinsäure unter Abspaltung von Alloxur-basen verändert wird. Die Zersetzlichkeit der Nucleinsäure durch Pepsin-HCl bestätigte sich in speziellen Verss. mit Thymonucleinsäure, Nucleohiston und Histon. Die bisher benutzte Methode, durch Pepsinverdauung eines Nucleoproteides zu einem Nuclein zu kommen, kann demnach nicht als brauchbar angesehen werden. Die Nucleoproteide sind künstlich erzeugte Fällungen von Salzen der Nucleinsäuren mit bas. Eiweißkörpern, und für den Begriff „Nuclein“ als einer festeren Verb. von Nucleinsäure und Eiweiß gegenüber dem Nucleoprotein ist kein Platz mehr vorhanden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 274—77. 11/1. [30/10. 1922.] Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Kiyoshi Morinaka, Über die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe des Stierhodens. Im Extrakt von Stierhodens wurde mit den üblichen Methoden nachgewiesen: Kreatin, Adenin, Guanin(?), Hypoxanthin, Xanthin, Arginin, Histidin, Cholin und Inosit. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 259—66. 11/1. [20/10. 1922.] Kyoto, Med.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Karl Otto Granström, Notiz über den isoelektrischen Punkt der Muskelweiß-

stoffe. Die zur Entfernung von Bluteiweiß mit physiol. NaCl-Lsg. gut durchspülten Muskeln wurden zerkleinert, mit der gleichen Lsg. ausgezogen, die filtrierten Lsgg. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  halbgesätt. Das ausfallende Eiweiß wird als *Myosin*, das in Lsg. bleibende als *Myogen* bezeichnet. Für Myosin wurde der isoelekt. Punkt im Mittel bei  $\text{pH}$  3,92 gefunden, für Myogen ergaben sich bisher nur schwankende Resultate. (Biochem. Ztschr. 134. 589. 16/1. 1923 [14/10. 1922]. Stockholm, Karolin. Inst.) SPIEGEL.

Marc Romieu und Fernand Obaton, *Vergleichende spektroskopische Untersuchung des grünen Pigments der Chetoptere und des Chlorophylls der Ulva*. Die Absorptionsspektren des Chetopterins u. des Chlorophylls der Grünalge *Ulva lactuca* fallen nahezu zusammen. Die Spektren des Chetopterins u. seiner sauren oder alkal. Derivv. zeigen größere Differenzen. Vff. schließen daraus, daß das Chetopterin dem Algenchlorophyll nahe verwandt ist und aus der Nahrung stammt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 51—54. 3/7.\* 1922.) SCHMIDT.

P. Desoill und R. Delhaye, *Versuch einer experimentellen Infektion des Verdauungstractus durch Eier und Larven von Calliphora vomitoria*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1098; C. 1923. I. 792.) Verfüttert man Eier an Frösche, so können sie sich nach der Passage durch den Magen-Darmkanal außen später weiterentwickeln, im Verdauungstractus wurde keine Entw. beobachtet. Bei Vögeln, Meerschweinchen und Hunden findet man in den Faeces nur abgestorbene Eier. Auch nach dem Verfüttern von Larven wurde an den Versuchstieren keine Infektion beobachtet. Werden die Larven in das Rectum eingeführt, so können sie den Anus trotz kontrahiertem Sphincter passieren. (C. r. soc. de biologie 87. 1303—5. 16/12. [11/12.\*] 1922. Lille, Lab. de zool. méd. et de pharm.) SCHMIDT.

G. Franchini, *Versuche zur Verimpfung von parasitär infiziertem Latex verschiedener Euphorbiaceen auf weiße Mäuse*. Im Milchsaft verschiedener Euphorbiaceen finden sich Trypanosomen u. Amöben. Nach Injektion solchen Saftes fanden sich im peripheren Blute bei einigen Mäusen Trypanosomen und Leishmaniaparasiten. Die Parasiten waren meist frei im Blute vorhanden. Aus dem Blute der infizierten Mäuse ließen sich die Parasiten kultivieren. (Ann. Inst. Pasteur 36. 873 bis 881. Dez. 1922.) LEWIN.

#### 4. Tierphysiologie.

Peter Bona und Aristia Damboviceanu, *Untersuchungen über die Leberkatalase*. Die Wirksamkeit von Katalase aus Kalbsleber wird durch verschiedene Puffergemische bei gleichem  $\text{pH}$  nicht verschieden beeinflusst (bei einer maximalen Pufferkonz. von  $\frac{1}{100}$  molar). Die Katalase hat ein breites Optimum um  $\text{pH}$  7; eine gute Wrkg. ist bis etwa  $\text{pH}$  11 zu beobachten, erst bei dieser Rk. sinkt sie steil. In Übereinstimmung mit den Angaben von MORGULIS (Amer. Journ. Physiol. 57. 125; C. 1922. III. 1178) fanden Vff., daß bei konstanter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konz. die Größe der Spaltung von der absol. Menge der Katalase abhängig ist. Je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis Ferment :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist der Gang der Rk. verschieden: Wird bei ausreichender Katalasemenge der größte Teil des  $\text{H}_2\text{O}_2$  zers., so entspricht die Spaltung der Formel einer monomolekularen Rk.; reicht die Fermentmenge nur zur Spaltung von ca. 65—80% des vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus, so nimmt die Spaltung einen „bimolekularen“ Verlauf. Dazwischenliegende Spaltungswerte können gut durch die Formel einer  $1\frac{1}{2}$ -molekularen Rk. dargestellt werden. Die hemmende Wrkg. der Chloride auf die Katalasewrkg. (vgl. MICHAELIS und PRECHSTEIN, Biochem. Ztschr. 53. 320; C. 1913. III. 791) kann durch geringe Mengen Dicarbonat (bei unverändertem  $\text{pH}$ ) ganz oder fast ganz aufgehoben werden; schon eine 0,0005-molare  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. genügt zur Beseitigung der durch eine 0,154-molare  $\text{NaCl}$ -Lsg. hervorgerufenen Hemmung. Wie  $\text{NaCl}$  verhalten sich  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  gegen

$\text{NaHCO}_3$ . Diese antagonist. Beeinflussung ist auch biol. wichtig, da die Katalase in den Organfl. unter dem ausgleichenden Einfluß beider Ionenarten ihre Wrkg. entfalten kann. Die Katalase ist in verd., auch wss. Lsgg. wenig beständig, aber deshalb nicht etwa besonders giftempfindlich; so erweisen sich *Chinin*, *Vuzin*, *Atoxy*, *Methylarsinowyd*, *Natriumarsenat*, *Natriumarsenit* auch in verhältnismäßig großen Dosen als völlig unwirksam, während sie für Lipase schon in außerordentlich geringen Mengen giftig sind. (Biochem. Ztschr. 134. 20—38. 30/12. [8/8.] 1922. Berlin, Univ., Patholog. Inst.)

WOLFF.

H. Bierry, *Pankreasamylase und Cl-Ion*. (Vgl. DA FONSECA, C. r. soc. de biologie 87. 1033; C. 1923. I. 695.) Vf. hat schon in früheren Arbeiten (BIERRY, HENRI und GIAJA, C. r. soc. de biologie 58. 473) nachgewiesen, daß die Ggw. von Cl und Br nötig ist, damit die Amylase wirksam sei, und daß man die amylolyt. Fermente im Verdauungskanal, die nach der Dialyse unwirksam geworden sind, durch Zugabe von Chloriden zu neuer Tätigkeit bringen kann. (C. r. soc. de biologie 87. 1111. 25/11.\* 1922.)

SCHMIDT.

W. E. Ringer, *Einfluß der Reaktion auf die Wirkung des Trypsins*. 2. Mitteilung. (1. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 107; C. 1922. I. 57.) Der früher (l. c.) aufgefundene Zusammenhang zwischen Eiweißquellung bei alkal. Rk., Trypsinwrkg. und Vernichtung wurde weiter verfolgt. Bei Verwendung von koaguliertem Hühnerweiß, das sich nur langsam löst, liegt das Optimum der Lsg. nicht bei  $\text{pH} = 11,4$ , sondern bei  $\text{pH} = 9,5$ .  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  wirken hemmend auf das Trypsin, die letzteren 3 jedoch nicht wesentlich stärker als die ersteren. Die quellende Wrkg. des Trypsins wird durch gallensaure Alkalien nicht sehr gehemmt, wohl aber die lösende. Die lösende Wrkg. auf gequollenes Fibrin wird durch 0,015 äquivalent gallensaurer Alkalien nahezu vollständig aufgehoben. Es besteht voraussichtlich neben der Quellungshemmung dieser Salze eine Oberflächenwrkg., infolge welcher das Substrat vor dem Angriff des Fermentes geschützt wird. Glykocholsaures Na hemmt die fibrinlösende Trypsinwrkg. in einer Konz. von 0,007 äquivalent. 0,007 äquivalent  $\text{CaCl}_2$  hemmt relativ stark,  $\text{MgCl}_2$  weniger wegen Ausscheidung des Mg. Die hemmende Wrkg. von  $\text{HgCl}_2$  ist ebenfalls wenig ausgeprägt. Bei ersterer wahrscheinlich infolge B. von Komplexsalzen. Mit zunehmender proteolyt. Spaltung vermindert sich der Einfluß des Quellungsstandes auf die Trypsinwrkg.

Die innere Reibung von dialysiertem Pferdeserum wird durch  $\text{K}_2\text{SO}_4$  stärker gehemmt als durch  $\text{CaCl}_2$ ; beim positiven Eiweiß haben die mehr valenten negativen Ionen den größten Einfluß auf die innere Reibung. Bei alkal. Eiweißlsgg. nimmt die innere Reibung stundenlang zu, geht durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Letzterer Umstand ist auf die hydrolysierende Wrkg. der  $\text{OH}'$  zurückzuführen. Mit steigender  $[\text{OH}']$  wird das Maximum der Viscosität rascher erreicht, ist jedoch weniger hoch. Eine genaue Best. der Maximalzahlen ist daher nicht möglich, doch erreicht die Viscosität des gel. Eiweißes wie die Quellung des ungel. wahrscheinlich bei  $\text{pH} = 12,3$  bis  $12,4$  ihr Maximum. Nach Zugabe von Salzen wird der Wert der inneren Reibung immer verkleinert, durch zweiwertige Kationen mehr als durch einwertige. Gleichzeitig wird die  $[\text{H}']$  etwas vergrößert. Bei der proteolyt. Trypsinwrkg. auf gel. Eiweiß verlieren die Kationen sehr rasch ihre hemmende Wrkg. Die Proteolyse geht bei  $\text{pH} = 11,1$  rascher vonstatten als bei  $10,2$ .  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  fördern die Proteolyse etwas. Na-Glykocholat ist ohne Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 171—93. 11/1. 1923. [9/10. 1922.] Utrecht, Labor. f. physiol. Chem. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

P. Rona und R. Pavlović, *Über die Wirkung des Chinins und des Atoxyls auf Pankreaslipase*. Der optimale  $\text{pH}$  der Pankreaslipase (wss. Organextrakt vom Menschen, Fistelsaft vom Hund) liegt, gemessen an der Spaltung von Tributyrin,

bei 6,95—8,0. Sie wird in ihrer Wrkg. von Chininchlorhydrat beträchtlich gehemmt, ebenso wie Serumlipase (Biochem. Ztschr. 130. 225; C. 1922. III. 1178). Die Hemmungskurve für die Chininkonz. stellt eine Adsorptionsisotherme dar. Trägt man die Logarithmen der Chininkonz. auf der Abszisse, die der Hemmungen auf der Ordinate auf, so erhält man eine Gerade. Die Fermentvergiftung erfolgt nicht momentan, sondern steigt mit der Zeit an; sie ist nicht reversibel. Im Gegensatz zu Leberlipase ist Pankreaslipase gegen Atoxy, selbst in Dosen von 20 mg, völlig unempfindlich. Bei gleichzeitiger Einw. beider Gifte tritt nur die Wrkg. des Chinins in Erscheinung. *NaF* hemmt die Wrkg. der Pankreaslipase nur wenig, die der Leber- und Serumlipase sehr stark. (Biochem. Ztschr. 134. 108—17. 30/12. [14/8.] 1922. Berlin, Univ., Patholog. Inst.) WOLFF.

P. Rona und M. Takata, *Über die Wirkung des Chinins und der Chininderivate auf Magenlipase.* (Vgl. vorst. Ref.) Magenlipase (aus dem PAWLOWSCHEN kleinen Magen eines Hundes) spaltet Tributyrin nach der Formel einer monomolekularen Rk. Chininchlorhydrat wirkt hemmend; der Grad der Hemmung hängt von der  $[H^+]$  der Lsg., entsprechend dem Dissoziationszustande des Chinins, und der Chininkonz., nicht aber von der Fermentkonz. ab. Hemmungskurve der Chininkonz. und Verb. der Logarithmen wie bei der Pankreaslipase. Die Fermentvergiftung erfolgt momentan, erreicht sofort ihren maximalen Wert und ist reversibel. — *Vuzindihydrochlorid* wirkt ebenso. Auch *Chinidinsulfat*, *Optochindihydrochlorid*, *Eucupindihydrochlorid* hemmen die Wrkg. der Magenlipase; Vuzin am stärksten. Dieser Reihenfolge der zunehmenden Hemmung entspricht die Abnahme der Oberflächenspannung. (Biochem. Ztschr. 134. 118—30. 30/12. [14/8.] 1922. Berlin, Univ., Patholog. Inst.) WOLFF.

I. A. Smorodinzew, *Über die Wirkung des Histozyms auf die Homologen der Hippursäure.* Da das in den verschiedenen Geweben vorkommende Histozym nicht nur Hippursäure, sondern allgemein die Acylderiv. der Aminosäuren zu spalten vermag, wird es in die Gruppe der Aminoacylasen gerechnet. Zu seiner Darst. werden die Organe mit A. und  $\bar{A}$ . entwässert und entfettet. Die Präparate sind relativ schwach wirksam. In den Säften frischer Organe ist die Aktivität nicht größer als in den mit A. +  $\bar{A}$ . und Aceton behandelten Präparaten. Bei der Autolyse wird das Histozym teilweise vernichtet. Es ist fast unl. in W. und wss. Glycerin, wirkt aber in diesen Fl. doch zersetzend auf das Substrat. Die Schweineieren und die Skelettmuskeln des Hundes haben einen maximalen, die Leber einen minimalen Gehalt. Doch spalten alle anderen Organe des Hundes — Nieren, Leber, Milz, Lungen, Herz- und Skelettmuskeln — die Hippursäure. Auch in der Kalb-, Ochsen- und Pferdeiere ist Histozym enthalten. Benzoyl- $\beta$ -alanin, d-1- $\beta$ -Benzoylaminobuttersäure, Benzoylaminoisobuttersäure und 1- $\alpha$ -Benzoylaminobuttersäure werden nicht gespalten, wohl aber d- $\alpha$ -Benzoylaminobuttersäure und l-Benzoylleucin, Glykochol- u. Taurocholsäure unter Abspaltung von Cholsäure, wahrscheinlich auch Butyrylglycin, Butyrylalanin, Laurylglycin, Laurylalanin und Laurylalanilylglycin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 123—39. 11/1. 1923. [8/9. 1922.] Moskau, Univ.) GUGGENHEIM.

J. L. P. Spohr, *Über bisher unbekannte Fermentwirkung und Assimilation.* Bei Verss. zur sparsamsten Extraktion von getrockneten Wiederkäuermägen und zur Wiederbelebung der organ. Fermente entdeckte Vf. ein Enzym, das er *Novochimosin* nannte, welches nach seiner Ansicht das Urferment darstellt, wie es im Magen des lebenden, Milch- oder Fleischnahrung genießenden Menschen oder Tieres existiert. Es vermag Eiweißstoffe gleichzeitig in Albumose überzuführen, zu peptonisieren und den Angriffen eiweißspaltender Fäulniserreger dauernd zu entziehen. Aus dieser bakterienfeindlichen Wrkg. des Novochimosins schließt Vf., daß der lebende Magen im n. Zustande den größten Teil der pathogenen Bakterien durch seinen



Magensaft desinfizierend mit der Verdauung vernichtet, nicht weil ein geringer  $\frac{1}{2}\%$ -Satz HCl vorhanden ist, sondern weil das vorhandene Ferment diese Rolle ausübt. Die Ggw. von HCl ermöglicht die unversiegbare Arbeitsfähigkeit des Novochimosins. Milchsäure unterstützt die assimilierende Tätigkeit nicht. Vf. hält dieses Ferment für den treibenden und regulierenden Faktor der gesamten Eiweißassimilierung und glaubt, daß dessen baktericide Wrkg. neue Wege für die Behandlung der Magen- u. Darmbeschwerden durch Enzymmangel, Hyperacidität, Gärung und Darminfektionen seitens der S- und  $\text{NH}_4$ -Verbb. produzierenden Eiweißbakterien eröffnet. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 61. 55—56. 1/2. Lugano.) DIETZE.

Helen S. Mitchell, Züchtung mit „synthetischen“ Nahrungsgemischen, wenn der Mischung gereinigter Agar zugefügt wird. (Vgl. MITCHELL und MENDEL, Amer. Journ. Physiol. 58. 211; C. 1922. III. 1232.) Ratten wuchsen bei Ernährung mit den synthet. Nahrungsgemischen zwar tadellos, die Weibchen brachten aber keine lebenden Jungen zur Welt oder zogen sie nicht groß. Wurde aber dem gleichen Gemisch an Stelle von  $5\%$  Stärke die gleiche Menge gereinigten Agars zugelegt, so gelang in mehreren Fällen die Aufzucht der Jungen sehr gut. Die Wrkg. wird auf die „Rohfaser“ bezw. das Füllungsmaterial zurückgeführt. (Amer. Journ. Physiol. 62. 557—58. 1/11. [15/8.] 1922. Battle Creek Sanator.) ARON.

Regino G. Padua, Cystolithiasis unter den Bewohnern der Philippinen in Verbindung mit ungenügender Ernährung. Im Gegensatz zu Europa und den Vereinigten Staaten Nordamerikas findet man auf den Philippinen in einem überwiegenden Prozentsatz die Blasensteine aus Phosphaten bestehend, gleichzeitig überwiegend alkal. Rk. des Urins; ein großer Teil der Patienten waren Kinder und junge Erwachsene. In einer Anzahl von Fällen war Beriberi nachweisbar. Bei gut entwickelten und genährten Patienten wurden überwiegend Uratsteine beobachtet. Vf. glaubt für die Phosphatsteine mangelhafte Ernährung und geringe tägliche Proteinaufnahme verantwortlich machen zu können. (Philippine Journ. of Science 14. 481—98. Mai 1919. Univ. of the Philipp.) SCHMIDT.

Wilhelm Stepp, Über die Bedeutung gewisser fettlöslicher Nahrungsstoffe für Wachstum und Erhaltung des tierischen Organismus. Übersichtliche Zusammenfassung des gesamten Forschungsgebietes. (Naturwissenschaften 11. 33—37. 19/1. Gießen.) ARON.

Martin Jacoby, Kritische Zusammenfassung über organische Nahrungsstoffe mit spezifischer Wirkung. Kurze zusammenfassende Darst. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 29—30. 5/1. Berlin.) ARON.

J. A. Collazo, Vergleichende Untersuchungen über die Assimilationsfähigkeit der Zellen bei der Avidaminose und nach dem Hungerzustande. Die Vitamine sind wahrscheinlich ausschließlich bei der Nahrungsumsetzung und Assimilation beteiligt. Je größer der Nahrungsumsatz, um so größer ist auch der Vitaminverbrauch u. damit das Vitaminbedürfnis des Körpers. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 110—11. 26/1. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) FRANK.

Ellen Boock und John Trevan, Der Nährwert von Mangold und die Wirkungen eines Mangels an Vitamin A auf Meerschweinchen. Unter einer Kost aus Kleie, Hafer und Mangold trat bei Meerschweinchen eine Art epidem. Erkrankung und Sterben ein. Es konnte gezeigt werden, daß die Nahrung hinsichtlich Vitamin A, Ca-Salzen und der Art der Eiweißkörper unzureichend zusammengesetzt ist. Bei Zulage von Ca-Salzen, Caseinogen und Lebertran gediehen die Tiere tadellos. Wurden nur Ca-Salze und Caseinogen zu der Mangoldmischung gegeben, so trat Keratomalacie auf, die durch Lebertranganaben prompt geheilt werden konnte. (Biochemical Journ. 16. 780—91. [11/10.] 1922. WELLCOME Physiol. Forschungslabor.) ARON.

Trevor Braby Heaton, Über das Vitamin D. Hefe wurde in einer Menge,

die an sich unzureichend ist, um in 24 Stdn. irgendwelche B. von  $\text{CO}_2$  hervorzurufen, in NÄGELISCHE Lsg. ohne  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  eingimpft u. die aktivierende Wrkg. verschiedener Stoffe auf die Hefe an der B. von  $\text{CO}_2$  gemessen. Großhirn, Kleinhirn, Leber, Niere, Herz und willkürliche Muskulatur von Tauben und Ratten enthalten in etwa gleichen Mengen eine die Hefegärung fördernde Substanz; der Gehalt der Organe daran entspricht etwa 80% von dem in trockener Hefe. Die Verteilung dieses Stoffes in den Organen entspricht nicht der früher für das antineurit. Vitamin gefundenen Verteilung. Die Organe durch Fütterung mit poliertem Reis polyneurit. gemachter Trauben wirken eben so stark fördernd auf die Hefegärung wie die Organe n. Tauben, dagegen nimmt der Gehalt an diesem fördernden Stoff in den Organen vitaminfrei ernährter Ratten mit der Dauer der vitaminfreien Ernährung bis auf die Hälfte der n. Menge ab. Dieser Stoff, der dem WILDIERSCHE „Bios“ und dem FUNKSCHEN „Vitamin D“ entspricht, ist nicht mit dem antineurit. Vitamin B identisch. (Biochemical Journ. 16. 800—8. [25/10.] 1922. Oxford, Univ., Pharm. Dep.)

ARON.

H. Steudel, *Über Harnsäureausscheidung bei purinarmer Kost*. An 2 purinarm ernährten Versuchspersonen ließ sich eine deutliche Abhängigkeit der endogenen Harnsäureausscheidung von dem Zustand des Darminhalts beobachten. Die niedrigen Harnsäurewerte, welche unterhalb derjenigen bei n. ernährten Personen liegen, erklären sich durch die Annahme, daß der an den n. Werten 0,3—0,5 g fehlende Betrag im Darm in Form von Alloxurbasen der Zers. anheimfällt. Daraus ergäbe sich der Schluß, daß im Darm, also wahrscheinlich in den Verdauungssäften und in dem sich abnützenden Darmepithel die Hauptquelle für die Herkunft der endogenen Purinkörper zu suchen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 267—73. 11/1. 1923. [26/10. 1922.] Berlin, Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Félix Ramond und Pierre Zizine, *Bemerkungen über Magenverdauung*. Verss. über pept. Verdauung von Eiereiweiß in vitro ergaben im Mittel als Aminosäuren-N 3,5% des Gesamt-N, 15% Nichtprotein-N. In vivo erhielten Vf. 5,6% Aminosäuren-N u. 50% Nichtprotein-N, bezogen auf Gesamt-N. Na-Citrat u. Phosphate verzögern die pept. Verdauung erheblich, Chloride fördern sie, ansteigend in der Ordnung  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ . (C. r. soc. de biologie 87. 506—7. 15/7.\* 1922.) LEW.

I. I. Nitzescu, *Über die Passage von Adrenalin aus der Spinalflüssigkeit in die allgemeine Zirkulation*. Beim Hunde erhielt Vf. nach Injektion von Adrenalin in den Rückenmarkskanal eine langsam sich entwickelnde Hyperglykämie u. Glykourie von 5—7-tägiger Dauer. Daneben entstand Hyperleukocytose. Es ergibt sich aus den Verss. ein sehr langsamer Übergang von Adrenalin aus der Spinalfl. in den Blutkreislauf. (C. r. soc. de biologie 87. 818—20. 24/6.\* 1922. Cluj.) LEW.

Kiyoshi Morinaka, *Über die Bildung gepaarter Glucuronsäure nach Elbonverfütterung*. Kaninchen zeigten nach Verfütterung von Elbon = Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff im Harn eine Zunahme der gepaarten Schwefelsäure und der gepaarten Glucuronsäure des p-Oxyphenylharnstoffs. Letztere konnten aus dem Harn nach einer vorgängigen Fällung mit bas. Bleiacetat isoliert werden. Die Pb-Verb. wurde mit  $\text{BaS}$  zers., das Filtrat vom  $\text{PbS}$  konz., von ausgeschiedener Hippursäure filtriert und das körnige Ba-Salz mit A. abgeschieden. Das daraus dargestellte K-Salz,  $\text{KC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$ , kristallisierte in langen wasserhellen Prismen, all. in k. W., unl. in A., F. 231° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20}$  in 2,0282% ig. Lsg. = -74,99°. Nach der Spaltung mit 5% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnte p-Aminophenol isoliert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 247—52. 11/1. 1923. [20/10. 1922.] Kyoto, Med.-Chem. Inst. d. Univ.) GU.

Stephan Ederer, *Über die Wirkung der Zuckerkonzentration auf die Glykogensynthese*. Von der Auffassung ausgehend, daß die Fermentk.  $\text{Glykogen} \rightarrow \text{Glucose}$  reversibel und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen sei, stellt Vf. einige Verss. an, die Synthese von Glykogen aus Traubenzucker auf fermentativem Wege zu be-

werkstelligen. Weder Leberbrei (von phlorrhizinvergifteten Hunden stammend) noch Diastase lieferten positive Ergebnisse auch dann nicht, wenn das noch vorhandene Glykogen durch Zusatz von Na-Oleat in eine schwer reagierende Form gebracht worden war. Das Ferment soll durch diesen Zusatz nicht beeinträchtigt werden. Vf. schließt aus diesen negativen Befunden, daß ein regulierender Einfluß der Blutzuckerkonz. auf den Blutzuckerspiegel nicht als Funktion einer akt. Masse im Sinne der chem. Dynamik aufgefaßt werden kann. (Biochem. Ztschr. 130. 294—98. 20/6. [30/3.] 1922. Budapest, Univ.) OHLE.

Robert Stumper, *Der Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit der Ameisen.* Bei *Messor barbarus* beträgt in einem Intervall von 12—25° der therm. Koeffizient 1,78 für die Arbeiterin u. 1,95 für das ungeflügelte Weibchen; bei *Formica rufa* bei 11—19°, 2,17 u. bei 19—28° 1,63. — Die Tätigkeit bewegt sich bei *Formica rufa* innerhalb von 8—10° bis 40°, *Lasius niger* von 10—12° bis 28°, *Myrmica rubra* von 8° bis 25—28°. (C. r. soc. de biologie 87. 9—10. 3/6.\* 1922.) SCHMIDT.

E. Coulaud, *Einwirkung der Bestrahlung der Thyreoidea auf die Nebennieren.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 1014; C. 1923. I. 786.) Bei Bestrahlungen von mehr als TOH beobachtet man Gewichtszunahme der Nebennieren, die besonders die Rindenschicht betrifft; in 72% bilden sich Adenome, die schließlich zu akzessor. Nebennieren werden können. Bestrahlung der Ovarien ist ohne Wrkg. Die Gewichtszunahme ist nicht proportional der Strahlungsintensität. Überhaupt ist die Größe der Nebennieren bei Kaninchen starken familiären Schwankungen unterworfen. (C. r. soc. de biologie 87. 1072—73. 18/11.\* 1922. Paris, Hôp. LAËNNEC; Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

K. T. A. Halbertsma, *Über den Einfluß einzelner radioaktiver Elemente und Hormone auf die vasomotorische Erregbarkeit.* Bei Durchspülung mit K-freier RINGER-Lsg. bleiben die Vasomotoren des Frosches farad. erregbar, werden aber der Lsg. pro Liter im Sommer 2—3 mg, im Winter 3—4 mg U-Salz zugefügt, so werden die Vasomotoren unreizbar. Fügt man diesem „Nullgemisch“ eine bestimmte Menge eines radioaktiven K-, Rb-, U- oder Th-Salzes hinzu, so kehrt die vasomotor. Erregbarkeit sofort zurück. Durch Zufügung von Gemischen aus geeigneten  $\alpha$ -Strahlern (U, Th) und  $\beta$ -Strahlern (K, Rb) können Gleichgewichte hergestellt werden, bei denen die Reizbarkeit wieder verschwindet, bei Zerstörung des Gleichgewichtes tritt die Reizbarkeit aber wieder ein. — Adrenalin, Histamin u. Cholin lassen nach Zufügung zu den Null- oder Gleichgewichtsgemischen die Reizbarkeit sofort wieder zurückkehren. Dabei verstärkten Cholin den Einfluß der leichten radioaktiven Ionen (K, Rb), Adrenalin u. Histamin denjenigen der schweren (U). Die Wrkg. der radioaktiven Salze auf die vasomotor. Reizbarkeit hat ihren Angriffspunkt in der sogenannten „Synapse“. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 611—23. 13/1. 1923. [18/10. 1922.] Utrecht, Physiol. Univ.-Lab.) ARON.

Siemssen, *Bindegewebsnährstoffe zur Krebsbehandlung.* (Vgl. BLUNCK, Chem.-Ztg. 46. 1016; C. 1923. I. 554.) Vf. ist mit Verss. über Krebsbehandlung mit Uransalzen beschäftigt. (Chem.-Ztg. 46. 1126. 14/12. 1922.) JUNG.

Seiffert, *Gefahren des Chloräthylrausches bei Kindern.* Vf. berichtet über unangenehme Erfahrungen bei der Verwendung von Chloräthyl in 2 Fällen. Zur Erzielung eines kurzen Rausches bei Kindern von 2 und 2½ Jahren wurden 25 Tropfen Chloräthyl unter einer kleinen Äthermaske benutzt. Die Kinder kollabierten, die Atmung setzte schließlich ganz aus. Nach künstlicher Atmung, O<sub>2</sub>, Herzmassage usw. erholten sich beide Patienten. (Dtsch. med. Wechschr. 49. 55. 12/1. Braunschweig, Säuglings- u. Kinderkrankenh.) FRANK.

Cl. Gautier, *Durchschneidung des Splanchnicus und Adrenalinglucosurie beim Frosch.* Wie POLLAK am Kaninchen und BIERRY u. MOREL am jungen Hund beobachtet haben, tritt auch beim Frosch trotz Zerstörung der sympath. Ganglien

u. der Splanchnicusfasern nach Adrenalinjektion Glucosurie auf, die 2 Tage anhält. Ausführliche Beschreibung der Operationstechnik. (C. r. soc. de biologie 87. 1400—07. 23/12. [18/12.\*] 1922. Lyon.) SCHMIDT.

Cl. Gautier, *Abwechselnde Einwirkung von Eserin und Adrenalin auf die Pupille des Froschauges in vivo*. Manche Froschaugen sind in vivo gegenüber Eserin besonders empfindlich. Ist aber nur die Myosis eingetreten, so bewirkt eine Adrenalininjektion maximale Erweiterung der Pupille. Dagegen ist die durch Adrenalin erweiterte Pupille unempfindlich gegenüber Eserin. (C. r. soc. de biologie 87. 1402—03. 23/12. [18/12.\*] 1922. Lyon.) SCHMIDT.

P. Junkersdorf, *Untersuchungen über die Phlorrhizinglucosurie*. I. Mitteilung. *Hunger-Phlorrhizinversuche*. Hunde, die 10 Tage gehungert, dann 3 Tage Phlorrhizin erhalten hatten, wiesen, wenn sie 7 Stdn. nach der letzten Phlorrhizingabe getötet wurden, nur sehr wenig Glykogen in der Leber (Mittel 0,0567%), etwas mehr in der Muskulatur auf (Mittel 0,198%). Wurden sie aber 24 Stdn. nach der letzten Phlorrhizingabe getötet, so hatte eine beträchtliche Neub. von Glykogen aus nicht kohlenhydrathaltigem Körpermaterial stattgefunden (Glykogengehalt der Leber 1—3%). Die Menge des Glykogens war individuell verschieden u. von der Jahreszeit abhängig. Die Leber büßt unter der Phlorrhizinwrkg. ihr Glykogen ausgiebiger ein als die Muskulatur; sie erleidet eine weitgehende Fettinfiltration u., ihr parallelgehend, eine Abnahme des W.-Gehaltes, bei der Glykogenneubildung geht der Fettgehalt wieder zurück. Das Gewicht der Leber nimmt meist entsprechend der Fettanhäufung trotz beträchtlicher allgemeiner Körpergewichtsabnahme zu. Die Zuckerauscheidung im Harn ist von den Phlorrhizingaben u. dem Gesamtfettgehalt des Tieres abhängig, woraus auf eine B. von Zucker aus Fett geschlossen wird. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 500—15. 13/1. 1923. [4/10. 1922.] Bonn, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

M. Mandelbaum, *Untersuchungen über die hämolytische und toxische Kraft eines neuen Saponins, Aphrogen, hergestellt aus einheimischen Pflanzen*. Das neue Saponin der Chemischen Werke München, OTTO BÄRLOCHER, G. m. b. H., Darst. nach Angaben von R. MANDELBAUM, bewirkte 1:2000 verd. keine volle Hämolyse mehr, 1:8000 völliges Ungelöstsein von Hammelblutkörperchen. Entsprechende Vergleichswerte an *Saponin-Scholtz* 1:32000 bzw. 1:64000, an *Saponin-Sthamer* 1:16000 bzw. 1:64000. Tödliche Gabe für 1 ccm auf eine weiße Maus von ca. 25 bei *Saponin-Scholtz* 1:8000 bis 1:16000, bei Aphrogen 1:200 bis 1:400. Aphrogen ist demnach als möglichst ungiftiges Saponin besonders zur Herst. von Emulsionen und Getränken geeignet. (Chem.-Ztg. 47. 71. 23/1. München-Schwabing, Krankenh.) GROSZFELD.

Pierre Mathieu und L. Merklen, *Tabakrauch und Gedächtnis*. Vorläufige Notiz und Technik. Folge der Intoxikation durch Tabakrauch war bei weißen Mäusen eine Herabsetzung der Orientierungsfähigkeit. (C. r. soc. de biologie 87. 879—80. 16/9.\* 1922. Nancy, Lab. de Physiol.) LEWIN.

M. Doyon, *Einwirkungsart bestimmter bakterieller Toxine*. Vf. gibt eine Übersicht über seine Arbeiten, auf Grund deren Ergebnisse er zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen ist wie WALBUM, daß nämlich die Toxine der Diphtherie- und Tetanusbacillen in den Kulturfiltraten nur in einer Vorstufe vorhanden sind und erst bei einer bestimmten Temp. im Organismus, wohl auf Grund fermentativer Prozesse, entstehen, daher auch erst nach einer bestimmten Inkubationszeit wirksam werden. (C. r. soc. de biologie 87. 1352—54. 23/12.\* 1922.) SCHMIDT.

Franz Hamburger, *Über Tuberkulinschädigung*. Durch Nichtberücksichtigung sicherstehender Grundtatsachen der Tuberkulinpharmakologie, speziell des Sensibilisierungsgesetzes, werden immer noch Tuberkulinschädigungen hervorgerufen. (Munch. med. Wehschr. 70. 119. 26/1. Graz.) FRANK.

Neiss, *Das Ektebin, ein bewährtes Tuberkuloseheilmittel für den praktischen Arzt.* (Vgl. MOBO, Münch. med. Wchschr. 69. 1037; C. 1922. III. 793.) Bericht über günstige Erfahrungen mit Ektebin-MERCK bei Behandlung der Tuberkulose in der allgemeinen Praxis. (Münch. med. Wchschr. 70. 118. 26/1. Friedrichsdorf i. T.) Fr.

Werner Lipschitz, *Die Wirkung von Tyramin auf die Tauben-Beriberi.* Da Tyramin die Atmung der isolierten Froschmuskelnzellen in spezifisch-dynam. Weise steigert (vgl. ADLER und LIPSCHITZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 95. 181; C. 1923. I. 615) und da bei avitaminosen Tieren die Zellatmung stark herabgesetzt ist, ließ sich erwarten, daß durch Tyraminverabreichung eine Verminderung oder Beseitigung der Beriberi-Symptome herbeigeführt werden könne. Bei 5 von 9 durch Reisfütterung beriberikrank gemachten Tauben konnte nach Verabreichung von 5 mg Tyraminchlorhydrat tatsächlich eine wesentliche Besserung — Verschwinden der Krämpfe, Wiederkehr der Flugfähigkeit, erneute Futteraufnahme, vermindertes Absinken oder sogar Wiederanstieg der Gewichts- und Temp.-Kurve — beobachtet werden. In 5 anderen Fällen war der therapeut. Erfolg negativ. Die prophylakt. Verabreichung von Tyramin war stets ohne Einfluß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 194—201. 11/1. 1923. [10/10. 1922.] Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.) Gu.

M. Doyon, *Vergleich der Wirkung des Blutegelextraktes und der Nucleinsäuren beim Frosch. Überlegenheit der Nucleinsäuren gegenüber den anderen gerinnungshemmenden Substanzen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1729; C. 1923. I. 139.) Injiziert man in den Lymphsack eines Frosches 0,005 g Nucleinsäuren, so ist das zirkulierende Blut mehrere Std. ungerinnbar, bei 0,01—0,04 g bei gewöhnlicher Temp. 3—4 Tage. Injiziert man Blutegelextrakt, so gerinnt das Blut in weniger als 15 Min., ein Tier ist am 3. Tage nach der Injektion gestorben; in vitro genügte 1 Tropfen Extrakt auf 20 Tropfen Blut, um die Gerinnung zu verhindern. — K-Oxalat und NaF, in den Lymphsack injiziert, wirken nicht gerinnungshemmend, sondern nur tox., Na-Citrat ist nicht so giftig; aber auf das zirkulierende Blut viel weniger wirksam als die Nucleinsäuren. (C. r. soc. de biologie 87. 1351—52. 23/12.\* 1922.) SCHMIDT.

G. v. Heuking und A. v. Szent-Györgyi, *Über die Wirkung des defibrinierten Blutes auf das isolierte Säugetierherz.* Das isolierte Katzenherz wird, wenn 2 ccm defibrinierten Blutes der gleichen Katze, in die Durchspülungsfl. gebracht werden, zu erhöhter und beschleunigter systol. Funktion gereizt. Die Wrkg. ist der einer tox. Adrenalingabe ähnlich und wohl auf Gerinnungssubstanzen zurückzuführen; denn ungeronnenes Blut hat diese Wrkkg. nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 516—17. 13/1. 1923. [4/10. 1922.]) ARON.

John R. Murlin, Benjamin Kramer und J. E. Sweet, *Pankreasdiabetes beim Hunde. VI. Der Einfluß von Pankreasextrakten ohne Mitwirkung von Alkali auf den Stoffwechsel des pankreaslosen Tieres.* (Vgl. MURLIN und SWEET, Journ. Biol. Chem. 28. 261; C. 1917. I. 1025.) Es werden Verss. angeführt, die in Bestätigung eigener früherer Verss. und solcher von BANTING und BEST das V. einer die Fähigkeit zur Glucoseassimilation beim diabet. Tiere wiederherstellenden Substanz im Pankreasgewebe beweisen. (Journ. Med. Res. 2. 19—27. Juli 1922. New York City, CORNELL Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

B. A. Houssay und S. Pave, *Über die curarisierende Wirkung von Schlangengiften auf den Frosch.* Bei 15 verschiedenen Schlangengiften lag die minimale curarisierende Dosis bei 0,005—10,0 mg pro 100 g Frosch. Am stärksten wirkt das Gift von Notechis scutatus, am schwächsten das von Lachesis flavoviridis, Crotalus adamanteus, Ancistodon blomhoffi u. Bungarus coeruleus. Zwischen der curarisierenden Wrkg. in vivo u. der hämolyt. in vitro besteht kein Parallelismus. Die curarisierende Wrkg. kommt also nicht durch ein Hämolyysin zustande. (C. r. soc. de biologie 87. 821—23. 20/7.\* 1922. Buenos Aires, Lab. de Physiol.) LEWIN.

**B. A. Houssay, J. Negr  t   und P. Mazzocco, * ber die Wirkung von Schlangengiften auf isolierte Nerven und Muskeln.*** (Vgl. HOUSSAY u. PAVE, vorst. Ref.) Taucht man isolierte Nerven oder Muskeln in RINGERSche Fl. an einem Ende, in Schlangengiftlsg. am anderen, so verändert sich die Erregbarkeit des Nerven nicht, während der Muskel curarisiert, später unerregbar wird. Hier sprechen Vff. von einem vollständigen Parallelismus zwischen der Wrkg. des Giftes auf den Muskel u. der hämolyt. Wrkg. Die Imbibition mit Schlangengift ist um so stärker, je kräftiger das Gift h molyisiert. Aus Giften von *Naja tripudians*, *Lachesis* neuwiedi u. alternatus mit Eidotter präpariertes *Lysocithin* steigert die Erregbarkeit u. Imbibitionsfähigkeit der Muskeln. Durch Antischlangenserum wurde die Wrkg. des *Lysocithins* nicht verändert, durch Cholesterin aber gehemmt. Aus Froschmuskeln wurde nach der Methode von DELEZENNE u. FOURNEAU eine Substanz hergestellt, welche die muskuläre und hämolyt. Wrkg. der *Lysocithine* aufwies. Die Schlangengifte scheinen also direkt auf die *Lipoide* der Muskeln zu wirken u. die B. hämolyt. aktiver Substanzen herbeizuführen. Diese Substanzen steigern wie das *Lysocithin* die Imbibition, also die Permeabilität der Muskelmembran. (C. r. soc. de biologie 87. 823—24. 20/7.\* 1922. Buenos Aires, Inst. de Physiol.) LEWIN.

**B. A. Houssay und J. Negr  t  , * ber die vergleichsweise hämolytische Wirkung des Giftes südamerikanischer Schlangen.*** (Vgl. vorst. Ref.) Starke Dosen von Schlangengiften hemmen die Hämolyse u. machen die Blutkörperchen resistent. Manche Gifte h molyisieren schon nach einigen, alle nach 24 Stdn. Einzelne Gifte wirken agglutinierend auf die Blutkörperchen. Die Gifte von *Lachesis*, *Ancistrodon*, *Naja bungarus* u. *Crotalus adamanteus* schwärzen die nicht gel. Erythrocyten u. das gel. Blut. Durch Zusatz von *Lecithin* kann man alle Gifte für alle Blutarten hämolyt. machen. Serumzusatz wirkt ähnlich, aber nicht bei resistenten Erythrocyten. Die hämolyt. Kraft vieler Gifte mit *Lecithinzusatz* kommt der des Cobragiftes gleich. Letzteres ist aber weit wirksamer gegenüber gewaschenen Blutkörperchen. Das hämolyt. Vermögen des Giftes einer Species unterliegt starken Schwankungen. In der Empfindlichkeit der Blutkörperchen ordnen sich die Tiere wie folgt: Hund > Meerschweinchen > Pferd > Huhn > Mensch > Rind, Ratte, Maus. Resistent sind Erythrocyten der Taube, Ziege, des Hammels. Ein Überschuß von *Lecithin* (50%) kann die Hämolyse hemmen. Eine Mischung Gift + resistente Erythrocyten kann man durch h molytierte sensible Erythrocyten zur Hämolyse bringen. Die Extrakte vieler Organe können wie *Lecithin* aktivierend wirken, andere aber hemmen. Vff. gewannen Extrakte mittels Methylalkohol, die die Hämolyse förderten. Die hemmende Wrkg. einiger Extrakte konnte durch vorherige Behandlung mit Aceton beseitigt werden. Das tox. und hämolyt. Prinzip der Gifte s damerikan. *Lachesis*arten sind in A. bei 85  nicht l., das von Cobragift l. Die H molytine der Gifte sind spez., das antih molyt. Vermögen der Schlangengiftantiseren zeigt aber nur eine gewisse Gruppenspezifität. (C. r. soc. de biologie 87. 828—30. 20/7.\* 1922. Buenos Aires, Inst. de Physiol.) LEWIN.

**M. A. Magenta, *Wirkung von Schlangengiften auf das Herz.*** (Vgl. vorst. Ref.) Am isolierten Herzen wirkt das Schlangengift accelerierend, sehr aktives Gift aber nicht. Danach kommt es zur Verlangsamung und zum Stillstand. Fast alle Gifte führen den Herzstillstand herbei. Die kardiotox. Wrkg. zeigt für die einzelnen Gifte große Verschiedenheit. Es besteht weitgehende Übereinstimmung zwischen dem hämolyt. Vermögen u. der kardiotox. Wrkg. der Gifte. Die farad. Erregbarkeit des Herzens wird unter der Giftwrkg. schnell erhöht; bei Ventrikelstillstand tritt eine Abschwächung ein. In dieser Periode wird das Refraktärstadium verlängert. Bei Fröschen bewirken die Gifte nach 3—4 Stdn. eine Herabsetzung der Vaguserregbarkeit bis zur Unerregbarkeit. Durch Zusatz von n. Serum oder *Lecithin* wird die kardiotox. Wrkg. der Gifte erhöht, besonders wenn die

genannten Substanzen 1 Stde. aufeinander eingewirkt hatten. *Lysocithin* verursacht Kontraktion, Bradykardie und schnellen Herzstillstand. Die kardiotox. Wrkg. ist vorwiegend eine Muskelwrkg. Beim Hunde sieht man nach intravenöser Injektion der Gifte eine initiale Tachykardie mit Hypotension, dann Bradykardie. Die Erregbarkeit des Vagus bleibt bis zuletzt bestehen; nur nach Cobragift ist sie stark herabgesetzt. (C. r. soc. de biologie 87. 834—35. 3/8.\* 1922. Buenos Aires, Inst. de Physiol.) LEWIN.

Vincent Novaro, *Über die toxische Wirkung des Krötengiftes beim Menschen*. In Herpesfällen sah Vf. schwere tox. Zustände, nachdem die Patienten sich, einem Volksbrauch entsprechend, Kröten auf die affizierten Hautstellen gesetzt hatten. Beim Hunde sah Vf. nach längerem Verweilen lebender Kröten auf der Bauchhaut Bradykardie, Mydriasis, Salivation, Erbrechen und Konvulsionen nebst Entw. von Ulcerationen. Das aus den Speicheldrüsen gewonnene Krötengift zeigte bei Tauben eine letale Dosis von 1 mg pro kg Tier, bei Kaninchen 15 mg pro kg, bei Meer-schweinchen 25 mg, bei Fröschen 100 mg, bei Ratten 250—350 mg pro kg. Kröten starben noch nicht nach 500 mg. (C. r. soc. de biologie 87. 824—26. 20/7.\* 1922. Buenos Aires, Inst. de Physiol.) LEWIN.

Theodor v. Miltner, *Über Volantal, ein neues Schlafmittel*. Volantal (Herst. BAYER & Co., Leverkusen), das Urethan des Trichloräthylalkohols, ist nicht ganz geschmackfrei, aber gut einnehmbar und in W. l. Es hat rasche Wrkg. ohne Nebenerscheinungen, ist jedoch mehr Einschläferungs- als Schlafmittel. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 73—74. 19/1. München, Univ., Frauenklin.) FRANK.

John F. Fulton jr., *Untersuchungen über neuromuskuläre Übertragung*. I. Die Wirkung des Novocains auf Muskelkerne. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 114; C. 1922. I. 428.) Novocain liefert mit einer Reihe Farbbasen Verb.; sind diese in W. l., so zeigen sie die pharmakolog. Wrkg. des Novocains, wie Vf. an der Verb. mit m-Phenylendiamin (*Novocainbraun*) nachweist. In lebendem oder totem Gewebe färbt sie hauptsächlich die Zellkerne, auch wenn man die einzelnen Komponenten nacheinander einwirken läßt. — Läßt man Novocain auf ein Ischiadicus-Gastrocnemiuspräparat eines Frosches einwirken, so entspricht die Wrkg. der des Curare. Der Herzschlag eines Kückens wird weder in den ersten 3 Tagen noch am innervierten Herzen beeinflußt. Die hemmende Wrkg. des Vagus wird durch Atropin aufgehoben. (Amer. Journ. Physiol. 57. 153—70. 1/8. [28/5.] 1921. HARVARD College. Bermuda Biolog. Stat. for Res.) SCHMIDT.

Roeser, *Zur inneren Behandlung subakuter und chronischer Gelenkerkrankungen*. Salicylate und ähnlich wirkende Mittel zeitigen bei akut entzündlichen Prozessen teilweise gute Erfolge, am besten das Melubrin. Die Wrkg. muß wohl als eine antiphlogist. aufgefaßt werden. Eiweißkörper, hyperton. Salzlsgg., Ag-Präparate und S rufen teils starke, teils schwache Allgemein- und Herdrkk. hervor, die oft den entzündungshemmenden Mitteln einen neuen Angriffspunkt bieten und so zur Heilung führen können. Im ganzen sind die Erfolge aller obigen Behandlungsarten keine sehr erfreulichen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 79—80. 19/1. Berlin-Wilmersdorf, Städt. Krankenh.) FRANK.

Heinrich Eufinger, *Neue therapeutische Gesichtspunkte in der Behandlung septischer Erkrankungen*. Vf. berichtet über Verss. mit Präparaten kolloidaler Metallmischungen und einer kolloidalen Thymolemulsion bei der Behandlung pyäm. und sept. Erkrankungen, Peritonitis und Pelveoperitonitis. Verwendet wurden Kombinationen von kolloidalem Pt-Ag u. Au-Ag. Die kolloidale Thymolemulsion (Herst. Chem.-pharmaz. Gesellschaft, Bad Homburg) besteht aus seifenartigen Öl- u. Fettsäuren der alkal. Erden mit Thymol. Die Metallpräparate wurden intravenös, die Thymolemulsion intramuskulär injiziert. Die bisherigen Resultate ergaben noch kein einheitliches Bild, machen aber die Überlegenheit der Präparate gegenüber

anderen bisher gebräuchlichen wahrscheinlich. (Münch. med. Wchschr. 70. 112—13. 26/1. Frankfurt a. M., Univ., Frauenklin.) FRANK.

John A. Johnston, *Einige bakteriologische Seiten des Problems der Cholera-träger*. Fortgesetzte bakteriolog. Unterss. von Trägern von Cholera-vibrien zeigen, daß dieser Zustand wohl mehrere Jahre andauern kann. Die Bakterien lassen sich nicht regelmäßig im Stuhl nachweisen, was wohl durch die Nahrung bedingt ist. Die Bakterienträger erhielten *Urotropin* u. in Anlehnung an SCHÖBL 3-mal täglich 2 Tage lange je 0,65 ccm *Ochsengalle*, was nach 5 Tagen wiederholt wurde. (Philippine Journ. of Science 14. 459—64. Mai 1919. Manila, Bureau of Science.) SCHM.

Eduard Kratter, *Erfahrungen über das Benkösche Jodpräparat „Mirion“ bei Syphilis und anderen Erkrankungen*. Klin. Bericht über gute Erfolge mit *Mirion*. Kombinierte *Mirion*-Salvarsankuren zeitigten bei Lues sehr gute Erfolge. *Mirion* wurde auch erfolgreich zur Aktivierung alter Gelenkprozesse bei Rheumatismus articulorum verwendet. (Münch. med. Wchschr. 70. 141—43. 2/2. Berlin, Charitee, II. med. Klin.) FRANK.

Otto Evening, *Über Neosilbersalvarsan, Novasurol und Cyarsal*. Klin. Bericht über Resultate mit Mischspritzen von Neosilbersalvarsan + Novasurol und Neosilbersalvarsan + Cyarsal. Für die ambulante Praxis ist von der Verwendung der Mischspritzen abzuraten. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 87—89. 19/1. Düsseldorf, Akad. Klin. f. Hautkrankh.) FRANK.

L. Görl und L. Voigt, *Zur Wismutbehandlung der Syphilis*. Empfehlung der Verwendung des Bi zur Behandlung von Syphilis, speziell in den Fällen, die gegen Hg oder Salvarsan intolerant sind oder sich diesen Mitteln gegenüber refraktär verhalten. Auf das gelegentliche Auftreten unangenehmer Nebenerscheinungen, die wohl als Reizungen des Zentralnervensystems aufzufassen sind, wird hingewiesen. (Münch. med. Wchschr. 70. 143. 2/2. Nürnberg.) FRANK.

Else Borchard, *Das Scirrhosan*. Mit *Scirrhosan*, einem auf Anregung von MÜHLENBEIN in Renchen hergestellten Präparat, Ameisensäure und Milchzucker in Methylenblaulsg., konnten bei Krebskranken keine Erfolge erzielt werden. (Münch. med. Wchschr. 70. 118. 26/1. Heidelberg, Samariterhaus.) FRANK.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Emil Abderhalden und Ernst Gellhorn, *Beiträge zur allgemeinen Zellphysiologie. Studien über die Quellbarkeit von Muskeln und ihre Permeabilität unter verschiedenen Bedingungen*. Zunächst bestimmten Vf. die Gewichtsveränderungen des Gastrocnemius des Frosches in 0,2—0,4%ig.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg., denen zur Erreichung der Isonomie mit 0,7%ig.  $\text{NaCl}$ -Lsg.,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  oder Rohrzucker zugesetzt wurden. Es zeigte sich ein erheblicher Unterschied zwischen  $\text{CaCl}_2$  + Rohrzucker und  $\text{NaCl}$  +  $\text{CaCl}_2$ . Im Rohrzuckergemisch trat der größere Gewichtsverlust ein. Die geringste Entquellung fand sich in  $\text{MgCl}_2$  +  $\text{CaCl}_2$ , während  $\text{NaCl}$  +  $\text{CaCl}_2$  eine Mittelstellung einnahm. In  $\text{MgCl}_2$  +  $\text{CaCl}_2$  wird bei relativ geringem  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt (0,2—0,3%) eine bedeutende Gewichtszunahme beobachtet. Das relative Verhältnis der Aufnahme von W. durch den Muskel in den 3 Lsgg. war immer das gleiche. Bei gleichem Gehalt der Lsg. an  $\text{CaCl}_2$  nimmt die Erregbarkeit am schnellsten in  $\text{CaCl}_2$  + Rohrzucker, am langsamsten in  $\text{CaCl}_2$  +  $\text{MgCl}_2$  ab. Anfangs allerdings sank die Erregbarkeitskurve in  $\text{MgCl}_2$  +  $\text{CaCl}_2$  schneller als in  $\text{NaCl}$  +  $\text{CaCl}_2$ . Der W.-Verlust des Muskels nach Behandlung mit den verschiedenen  $\text{CaCl}_2$ -Gemischen ist nicht allein maßgebend für die W.-Bindungsfähigkeit des Muskels. Wahrscheinlich wird auch der Zustand der Kolloide verändert. Weiter suchten Vf. die Frage zu entscheiden, ob *Ca* durch lebendes Gewebe aufgenommen wird, indem sie Froschmuskeln in  $\text{Ca}$ -Lsgg. tauchten und danach eine Mikrobest. des *Ca* vornahmen. Aufnahme erfolgt in der Tat, aus  $\text{CaCl}_2$  + Rohrzucker stärker als aus



$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ . Durch Zusatz von  $\text{KCl}$  zu letzterer Mischung in einer Menge, die deutlich zur Herabsetzung der Erregbarkeit durch  $\text{K}$  führt, wird die  $\text{Ca}$ -Aufnahme in den Muskel nicht beeinflusst.  $\text{K}$  scheint also die für die Permeabilität maßgebenden Grenzschichten nicht zu beeinflussen, während Rohrzucker infolge Zustandsänderung der Grenzschichtkolloide die Permeabilität bedeutend steigert. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 584—607. 11/11. [15/7.] 1922. Halle a. S., Physiol. Inst.) LEWIN.

**J. Schleier**, *Die Dehnbarkeit des quergestreiften Muskels im Zustande der Kontraktur.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 610; C. 1922. III. 196.) Im Zustande der durch verschiedene chem. Mittel hervorgerufenen Kontraktur ist der Muskel dehnbarer, also weniger elastisch. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 543—51. 13/1. 1923. [14/9. 1922.] Breslau, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**Fritz Laquer und Paul Meyer**, *Über den Abbau der Kohlehydrate im quergestreiften Muskel.* III. Mitteilung. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 26; C. 1922. III. 1312.) Die Beobachtung der Milchsäureb. durch zerleinerte Froschmuskulatur unter dem Einfluß verschiedener Kohlehydrate — Dextrose, Lävulose, Mannose, Galaktose, Sorbose, Saccharose, Maltose, Diamylose, Tetramylose, Inulin, Stärke, Glykogen, „Karamose“ — führte zur Anschauung, daß auch bei der Spaltung des Glykogens im quergestreiften Muskel ein besonderes, vielleicht noch unbekanntes Kohlehydrat, oder eine besondere Form eines bekannten Kohlehydrats entsteht, das leicht weiter zu Milchsäure abgebaut wird, möglicherweise nur deswegen, weil es sich besonders gut mit  $\text{H}_2\text{PO}_4$  zu Hexosephosphorsäure verestert, welche stets als die unmittelbare Vorstufe der im Muskel auftretenden Milchsäure, sowie der gleichzeitig auftretenden  $\text{H}_2\text{PO}_4$  zu betrachten ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 211—26. 11/1. 1923. [13/10. 1922.] Frankfurt a. M., Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ.) GU.

**Hermann Lange und Adolf Kappus**, *Untersuchungen über Narkose.* II. Mitteilung. (I. vgl. LANGE und MÜLLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 103; C. 1923. I. 556.) Durch vorangehende Narkose wird der Anstieg der Durchlässigkeit der membranartigen Muskelfasergrenzschichten beim Aufenthalt in isoton. Rohrzucker- oder Traubenzuckerlsg. stark verlangsamt, ja unter Umständen vollständig verhindert. Nach Zurückbringen in Ringerlsg. können sich solche Muskeln wieder völlig erholen. Diese Feststellung steht im Einklang mit der Anschauung, daß das Wesen der Muskelnarkose in einer Verminderung der Alterationsfähigkeit der Muskelfasergrenzschichten besteht. Weder in einem Zustand verminderter noch in einem solchen erhöhter Durchlässigkeit ist die wesentliche Ursache der Narkose zu erblicken, sondern in einer Verminderung der Anspruchsfähigkeit auf permeabilitätsändernde Einflüsse. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 140—58. 11/1. 1923. [19/9. 1922.] Frankfurt a. M., Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**J. Nageotte**, *Bemerkungen zur Osteoradionekrose nach Regaud.* (Vgl. REGAUD, C. r. soc. de biologie 87. 629; C. 1923. I. 616.) Bzgl. der Erklärung der Radioosteonekrose verweist Vf. auf eigene ältere Unterss., in denen er die Nekrose von bindegewebigen Transplantaten studiert hatte. Die Knochenzellen werden danach unmittelbar im Anschluß an die Bestrahlung zerstört, nicht erst durch eine in den Knochenzellen erfolgende Verstärkung der Strahlenwrkg. (C. r. soc. de biologie 87. 913—15. 4/10.\* 1922.) LEWIN.

**Lyda May Degener**, *Untersuchungen über den Einfluß der Ernährung auf das Gewicht von Hypophyse und Schilddrüse der weißen Ratte und über die Wirkung ihrer Extrakte auf den isolierten Dünndarm.* 200 Ratten wurden gruppenweise 27—250 Tage lang mit 5 verschiedenen Nahrungsgemischen gefüttert: 1. Milch-Haferflocken, 2. Gemüse, 3. Fleisch, 4. Gemischte Kost +  $\text{KJ}$ , 5. Gemischte Kost + „Thyrocin“. Die Gewichtszunahmen der Tiere, Gewicht und  $\text{W}$ -Gehalt der Gehirne, zeigten keine besonderen Unterschiede, die beiden Drüsen waren viel-

leicht bei der Milchhaferflockengruppe etwas schwerer als bei den anderen. Die Wirksamkeit der Schilddrüsenextrakte aller Gruppen war gleich. Von den Hypophysenextrakten riefen die der Haferflocken- u. der Gemüsegruppe Kontraktion, die der Kontrollen stets Erschlaffung der Dünndarmstreifen hervor, wahrscheinlich überwog die Wrkg. des drüsigen Anteils der Hypophyse bei diesen beiden Gruppen aus irgend einem Grunde. (Amer. Journ. Physiol. 60. 107—18. 1/3. 1922. [8/11. 1921.] WISTAR Inst. f. Anat. und Biol.) ARON.

C. I. Urechia und Chr. Grigoriu, *Über die Entfernung der Zirbeldrüse und ihren Einfluß auf die Hypophyse.* Hähnen wurde die Epiphyse exstirpiert. Die sekundären Geschlechtscharaktere entwickelten sich verspätet, gelangten aber zur vollen Ausbildung. Die Hypophyse zeigte eine bedeutende Vergrößerung und Zeichen der Funktionsteigerung. (C. r. soc. de biologie 87. 815—16. 24/6.\* 1922. Cluj.) LEWIN.

G. Deusch, *Die thyreogene Obstipation.* Der Tonus des überlebenden Meer-schweinchens- und Kaninchendarmes erfährt durch Zusatz von Schilddrüsenpräparaten zur Nährflüssigkeit eine erhebliche Steigerung. Intravenöse Injektion von Schilddrüsenpräparaten wirkte bewegungsfördernd auf sämtliche Darmabschnitte, bei Kranken mit Hypothyreosen trat nach intravenöser Zufuhr von Thyreoglandol oder Thyreoida Opton eine stärkere Kontraktion der Längs- und Ringmuskulatur des Dickdarms und stärkere Haustration(?) ein. Die Wrkg. des Thyreoidins bei Obstipation beruht demnach auf der tonussteigernden Eigenschaft des Schilddrüsenhormons, die Obstipation der Hypothyreosen ist eine unmittelbare Folge der Schilddrüseninsuffizienz. (Münch. med. Wechschr. 70. 113—15. 26/1. Rostock, Mediz. Klin.) FRANK.

P. Lasareff, *Die physikalisch-chemische Theorie der Reizung.* Vf. entwickelt in zusammenfassender Darst. die anderenorts gegebene mathemat. Fassung des Grundgesetzes der Erregung, der Ionentheorie der Reizung (Naturwissenschaften 10. 1123 bis 28. 29/12. 1922. Moskau.) LEWIN.

J. Schleier, *Versuch einer Berechnung des Blutstromes in der Leberbahn auf Grund von Gefäßmessungen von Mall.* Die möglicherweise mit Fehlern behaftete Berechnung ergibt in der Pfortader eine Geschwindigkeit von 7,07 cm/sek., in den Capillaren der Leberläppchen aber nur 0,0074 cm/sek. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 552—55. 13/1. 1923. [14/9. 1922.] Breslau, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Robert Herbst, *Über den Einfluß der Kohlensäure auf die Gefäße beim Kaltblüter.* CO<sub>2</sub> bewirkt Kontraktion oder Dilatation der Gefäße, je nach der [H<sup>+</sup>] der Ausgangslsg. und der Differenz der [H<sup>+</sup>], welche die CO<sub>2</sub> bedingt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 568—73. 13/1. 1923. [20/10. 1922.] Berlin, Kaiser WILHELM Inst. f. Arbeitsphysiol.) ARON.

Cl. Regaud und Ant. Lacassagne, *Zu den Veränderungen, die durch X-Strahlen im Ovarium des Kaninchens bedingt werden.* Vf. halten gegen SALAZAR (C. r. soc. de biologie 87. 703; C. 1923. I. 619) daran fest, daß es sich bei den histolog. Veränderungen am Ovarium des Kaninchens um spezif. Wrkgg. der Röntgenstrahlen handelt. (C. r. soc. de biologie 87. 938—40. 14/10.\* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.

K. Amendt, *Das Blut der Haustiere, mit neueren Methoden untersucht.* IV. *Die Gerinnungszeit des Blutes der Haustiere.* (Vgl. FRITSCH, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 181. 78; C. 1920. III. 361.) Mit Hilfe der BÜRKERSchen Methode wurden bei 25° folgende Wert. für die Gerinnungszeit erhalten: Mensch 5, Schwein 3 $\frac{1}{2}$ , Hund 2 $\frac{1}{2}$ , Pferd 11 $\frac{1}{2}$ , Rind 6 $\frac{1}{2}$ , Schaf 2 $\frac{1}{2}$ , Ziege 2 $\frac{1}{2}$ , Kaninchen 4, Huhn 4 $\frac{1}{2}$ , Taube 1 $\frac{1}{2}$ , Min. Die Abhängigkeit der Gerinnungszeit von der Temp. ist meist der beim Blute des Menschen entsprechend, abweichend nur bei Tauben- und Pferdeblut. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 556—67. 13/1. 1923. [14/10. 1922.] Gießen, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Heinrich Zeller, *Über das Vorkommen faden- und stäbchenförmiger Gebilde im Blut*. Vf. fand regelmäßig bei der Unters. von Blut im Dunkelfeld korpuskuläre Gebilde in Form von Stäbchen oder Fäden, die sicher keine Kunstprodd. waren. Die Fädchen finden sich im Blut von Gesunden, leichter und häufiger aber bei den verschiedensten Krankheiten, die mit einer hämorrhag. Diathese einhergehen können. Die Form der Stäbchen ist konstant, die der Fädchen wechselnd. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 120. 26/1. Schaulen [Litauen], Stadtkrankenh.) FRANK.

Gerhard Meyerstein, *Chemische Blutuntersuchungen beim tuberkulösen Kaninchen während der Tuberkulinreaktion*. Beim tuberkulösen, mit großen Tuberkulindosen gespritzten Kaninchen tritt eine Änderung in den Blutzucker-, Blutkochsalz- und Blutserumkonzentrationswerten parallel mit der Fieberk. nicht ein. (Biochem. Ztschr. 134. 139—45. 30/12. [14/8.] 1922. Berlin, Krankenh. Moabit.) WOLFF.

A. Marie, *Untersuchungen über den Harnstoff im Blute der Tiere*. Der n. Harnstoffgehalt des Kaninchenserums beträgt ca. 0,125—0,140 g pro Liter, bestimmt nach dem Verf. von FOSSE. Bei infektiösen Zuständen kann der Harnstoffgehalt bis zum 7fachen steigen. Anders verhält sich Immuns Serum. Im Pferdeimmuns Serum gegen eine Reihe von Infektionskrankheiten fand Vf. 0,28 g Harnstoff pro Liter; bei Antipest- und antihistolyt. Serum 0,6 g. Nach Injektion von Adrenalin stieg der Harnstoffgehalt des Kaninchenserums von 0,125 auf 0,6—0,8 g, ohne daß Krankheitssymptome bestanden. Auch die subcutane Inokulation von Nebennierensubstanz führte zu einem Anstieg des Harnstoffgehalts, in einem Falle bis zu 1,2 g. Letztere Wrg. bringt Vf. in Zusammenhang mit dem Gehalt der Nebennierenrinde an Lecithin u. Cholesterin, denn die Infektion dieser Lipide bewirkt ebenfalls eine Zunahme. Auch die Leber zeigte den erhöhten Harnstoffgehalt. Sogar in vitro zeigte Lebersubstanz bei Incubation mit Adrenalin bis zum doppelten erhöhten Harnstoffgehalt. Adrenalin scheint also in bedeutendem Maße die Uropoese zu fördern, vermutlich durch Wrg. auf Urease. Hierfür spricht die für die Wrg. optimale Temp. von 33° und die für die Harnstoffzunahme benötigte sehr geringe Menge Adrenalin. Große Mengen bewirken keinen Anstieg. (Ann. Inst. Pasteur 36. 820—29. Dez. 1922.) LEWIN.

Rudolf Mond, *Zur Theorie der Sedimentierung der roten Blutkörperchen. Der Einfluß der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 196. 540; C. 1923. I. 559.) Bestrahlte Serum-, Globulin- und Albuminlsgg. beschleunigen, bestrahlte Fibrinogenlsgg. hemmen die Sedimentierungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen; bei Plasma ist der Befund wechselnd wahrscheinlich je nach dem Fibrinogengehalt. Die mit belichteten Lsgg. leichter sedimentierenden Blutkörperchen lassen sich mit La<sup>+++</sup> leichter, die schwerer sedimentierenden schwerer elektr. umladen. Der Änderung der Sedimentierung geht eine Änderung in der Größe der negativen Ladung der Blutkörperchen parallel. Der Einfluß der Eiweißkörper auf Sedimentierung und Ladung hängt mit der Lage ihres isoelekt. Punktes u. mit der Stabilität ihrer Lsgg. zusammen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 574—82. 13/1. 1923. [30/9. 1922.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Tokujiro Kanai, *Zur Theorie der Sedimentierung der roten Blutkörperchen. (Über den Einfluß von Erwärmen und Schütteln der Eiweißlösungen)*. (Vgl. vorst. Ref.) In Serum, das mehrere Stdn. auf 26—42° erwärmt war, sedimentieren rote Blutkörperchen um so langsamer, je höher die Temp. war. Wird aber das Serum während des Erwärmens geschüttelt, so bleibt die Wrg. auf die Sedimentierungsgeschwindigkeit ungeändert. Der Einfluß von Erwärmen u. Schütteln betrifft die Globuline. Ihr sedimentierender Einfluß ist eine Funktion ihrer Flockungstendenz; sie umhüllen die Blutkörperchen u. agglutinieren sie entsprechend. Die Flockungstendenz der Globuline ist aber von der Lage ihres isoelekt. Punktes abhängig. Erwärmen schwächt die Globulineigenschaften ab, gleichzeitiges Schütteln wirkt

dieser Abschwächung entgegen. Jede Vermehrung der Sedimentierung der roten Blutkörperchen hängt mit Verkleinerung, jede Beschleunigung mit Vergrößerung der negativen Ladung zusammen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 583—98. 13/1. 1923. [1/10. 1922.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**Richard Ley**, *Untersuchungen über die Agglutination der roten Blutkörperchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss., in denen mit Lsgg. verschiedener [H<sup>+</sup>] gewaschene Blutkörperchen mit Eiweißlsgg. behandelt wurden, sprechen dafür, daß die Agglutination der Blutkörperchen von dem elektr. Ladungszustand bezw. von der Dissoziation der einzelnen Eiweißkörper abhängt. Bei verschiedener [H<sup>+</sup>] erfahren die Blutkörperchen dann eine Agglutinationssteigerung, wenn auch die ihnen anhaftenden Eiweißkörper, Fibrinogen, Globulin, Albumin zur Flockung neigen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 197. 599—610. 13/1. 1923. [10/10. 1922.] Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

**S. Bergel**, *Zur fettspaltenden Funktion der Lymphocyten.* Erwiderung auf ASCHOFF u. KAMIYA (Dtsch. med. Wchschr. 48. 794; C. 1922. III. 850). (Dtsch. med. Wchschr. 49. 51—53. 12/1. Berlin-Wilmersdorf.) FRANK.

**L. Aschoff** und **H. Kamiya**, *Zur fettspaltenden Funktion der Lymphocyten.* Entgegnung und Schlußbemerkung auf BERGEL (vorst. Ref.) (Dtsch. med. Wchschr. 49. 53. 12/1.) FRANK.

**Marcel Leger**, *Tödliche Insolation beim Schimpansen mit morphologischen Veränderungen des Blutes.* Bei den in den Symptomen mit der Insolation beim Menschen übereinstimmenden Erkrankungen fanden sich im Blute nur Veränderungen an den Leukocyten, vor allem Kernzerstörung. Bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des Schimpansen gegenüber der trop. Sonne. (C. r. soc. de biologie 87. 874—76. 15/9.\* 1922. Marseille.) LEWIN.

**Marcel Leger** und **A. Baury**, *Hämatologische Veränderungen infolge Insolation beim Meerschweinchen.* (Vgl. LEGER, vorst. Ref.) Erstmalige Insolation bewirkt Abnahme der Erythrocyten; bei weiteren Insolationen ist die Wrkg. weniger stark. Die tiefgreifenden Veränderungen an den Leukocyten entsprechen denen beim Schimpansen. (C. r. soc. de biologie 87. 876—78. 15/9.\* 1922. Marseille.) LEWIN.

**D. Olmer**, **L. Payan** und **J. Berthier**, *Das Kalium des Blutserums bei Niereninsufficienz.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 865; C. 1923. IV. 510.) Unterss. an einer Reihe von Nierenkranken mit Azotämie haben keinen patholog. K-Gehalt im Blutserum ergeben; wo dieser auftrat, hat man keine Beziehungen zur Urämie erkennen können. Die höchste beobachtete K-Menge waren 1,17 g in 1000 ccm. (C. r. soc. de biologie 87. 867—69. Juli-Sept. [15/9.\*] 1922. Marseille, École de méd.) SCHMIDT.

**Helmut Malweg**, *Abhängigkeit der Calciumionisation von der Dicarbonatmenge in physiologischer Salzlösung und im Serum.* Prüft man diese Abhängigkeit am ausgeschnittenen Froscherzen, so findet sie nicht, wie HAMBURGER u. BRINKMAN (Biochem. Ztschr. 88. 97. 95. 101; C. 1918. II. 383. 1919. III. 400) vermuteten, ihren Ausdruck in der Formel: 
$$\frac{[\text{Ca}^{++}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}]} = k$$
 (RONA u. TAKAHASHI, Biochem.

Ztschr. 49. 370; C. 1913. I. 1777). Diese für das System Lsg. + Bodenkörper aufgestellte Formel kann nicht auf das System übersätt. Lsg. ohne Bodenkörper übertragen werden, wie sie das Blut (übersätt. Lsg. von CaCO<sub>3</sub>) darstellt. Der Einfluß einer Änderung der [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] auf die Höhe der [Ca<sup>++</sup>] ist viel geringer sowohl in Ringerlsg. wie in Serum. In dicarbonatärmer Ringerlsg. bewirkt Vermehrung der [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] auf das 10fache eine Zurückdrängung der [Ca<sup>++</sup>] um höchstens 20 bis 30%. (Biochem. Ztschr. 134. 301—7. 30/12. [28/8.] 1922. Rostock, Pharmakolog. Inst.) WOLFF.

**H. Kürten**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von Formaldehyd auf Organkolloide*. I. Mitteilung. *Die Rolle des Formaldehyds bei der Aufhebung der Reaktionsfähigkeit luischer Sera*. (Vgl. DOLD, Dtsch. med. Wchschr. 47. 1485; C. 1922. II. 306.) Die Wrkg. des Formaldehyds wurde zunächst im Hinblick auf Zustandsänderungen des kolloidalen Milieus untersucht, wozu vorwiegend GRAHAMs Kolloidoskop und OSTWALDs Viscosimeter dienten, um die relative innere Reibung zu ermitteln. Auf Formaldehydzusatz stieg die Viscosität von Serum proportional der Konz. Die gefundenen Viscositätswerte von Serum + Formaldehyd waren aber größer als die berechneten. Auch verd. Sera zeigten stetige Zunahme der Viscosität unter steigenden Formaldehydkonz. Der Anteil an gel. Aminosäuren in den Seren war gleichgültig für die Wrkg. des Formaldehyds. Es sind also die Eiweißkörper, die durch Formaldehyd die Zustandsänderung erfahren; als besonders einflußbar erwiesen sich die Globuline. Vf. folgert, daß es sich bei Aufhebung der Reaktionsfähigkeit luet. Sera durch Formaldehyd um eine Zustandsänderung der mit den Extraktlipoiden reagierenden Eiweißkörper handelt, wodurch sie der Wrkg. der Extraktverdünnung entzogen werden, so daß die Ausflockung bezw. Trübung ausbleibt. Um zu ermitteln, ob der Formaldehyd auch in den Extraktverdünnungen einen entsprechenden Angriffspunkt besitzt, untersuchte Vf. Lecithin- und Cholesterinemulsionen auf ihr einschlägiges Verh. mit dem Ergebnis, daß die Lipoide für diese Frage kaum in Betracht kommen. Die Wrkg. des Formaldehyds äußert sich im Auftreten einer Opaleszenz, die mit steigender Formaldehydkonz. zunimmt, in einer Aufhebung der Hitzekoagulation und einer Beschleunigung der Diffusionszeit von überschichtetem Methylenblau in das Serum. Den Richtungssinn der Zustandsänderung ermittelte Vf. durch Anwendung von OSTWALDs Methode zum Studium veränderter Hydratation in Solen (Best. osmot. Steighöhen). Parallel mit der Zunahme der Viscosität sank die Einstellhöhe, was Vf. als Verringerung des Dispersitätsgrades unter Beibehaltung der Homogenität der räumlichen Orientierung der Phasen deutet. Die besondere Reaktionsfähigkeit der Globulinfraktion der Seren, sowie der luet. Sera bekräftigen die Annahme bestimmter Veränderungen der Serumglobuline bei Syphilis. (Biochem. Ztschr. 133. 126—36. 29/11. [24/7.] 1922. Halle, Med. Klin.)

LEWIN.

**Brocq-Roussou, Urbain und Cauchemez**, *Die Komplementablenkung mittels Antigen Besredka, angewandt bei der Diagnose der bovinen Tuberkulose*. In 95% erhielten Vf. eine positive Rk. Durch vorhergehende Injektion von *Tuberkulin* wird das Serum reicher an Antikörpern. (C. r. soc. de biologie 87. 502—3. 15/7.\* 1922. Inst. PASTEUR.)

LEWIN.

**J. Cotte**, *Versuche über Genitalhormone*. Der behauptete hormonale Antagonismus zwischen den Keimdrüsen beiderlei Geschlechts ließe erwarten, daß bei Transplantation von Keimdrüsen auf Tiere des anderen Geschlechts Antikörper gegen die überpflanzte Keimdrüse produziert werden und daß bei so behandelten Weibchen auch infolge der Wrkg. der Antikörper im Wurf keine Männchen zu finden sind. Verss. dieser Art bei Meerschweinchen hatten ein negatives Resultat. Wurden umgekehrt Ovarien auf ein Männchen transplantiert, so lieferten auch solche Tiere eine Nachkommenschaft beiderlei Geschlechts. (C. r. soc. de biologie 87. 842—44. 15/9.\* 1922. Marseille, Lab. de Physiol.)

LEWIN.

**F. Noc**, *Vaccination gegen Pest auf oralem Wege. Zur Notiz von Leger und Baur*. (Vgl. LEGER und BAURY, C. r. soc. de biologie 87. 444; C. 1923. I. 870.) Die Immunisierung soll nach den vorliegenden Verss. ungewiß und von kurzer Dauer sein. (C. r. soc. de biologie 87. 493—94. 15/7.\* 1922.)

LEWIN.

**L. Panisset und J. Verge**, *Über das Bestehen von Blutgruppen bei den Tieren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1731; C. 1923. I. 142.) Während man beim Menschen je nach der Rk. durch Agglutination oder Hämolyse unter der Wrkg.

arteigenen Blutes 4 Gruppen unterschied, konnten Vf. solche Gruppen beim Pferde nicht feststellen. Homologes Blut führt beim Pferde selten zu Agglutination und Hämolyse. Beim Rinde allerdings findet sich eine starke Empfindlichkeit gegenüber Transfusion des Blutes von Spendern der gleichen oder anderer Rassen. (C. r. soc. de biologie 87. 870—72. 15/9.\* 1922. Alfort, Ecole vétérin.) LEWIN.

L. Panisset und J. Verge, *Anaphylaxie gegen homologes Blut beim Pferde.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Fall ist bemerkenswert, weil die Überempfindlichkeit schon gegenüber der ersten Bluttransfusion bestand. (C. r. soc. de biologie 87. 872—74. 15/9.\* 1922. Alfort, Ecole vétérin.) LEWIN.

Léon Képinow, *Beitrag zur Frage der Rolle der Schilddrüse beim Phänomen der Anaphylaxie.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 87. 409; C. 1923. I. 872.) Es ist nach Vf. nicht wahrscheinlich, daß die Schilddrüse nur den Boden für den anaphylakt. Shock vorbereitet, vielmehr soll die Drüse selbst eine für die Entstehung der Anaphylaxie notwendige Substanz produzieren. Daß es sich um einen Antikörper handelt, lassen die bisherigen Verss. nicht annehmen. (C. r. soc. de biologie 87. 494—95. 15/7.\* 1922. Inst. PASTEUR.) LEWIN.

J. Forssman, *Zur Biochemie des Krankheitsbildes nach intracarotalen, zentralwärts gerichteten Injektionen hammelhämolytischer Kaninchensera.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 110. 164; C. 1921. I. 61. Vgl. auch FRIEDBERGER u. OSHIKAWA, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 48; C. 1922. I. 384.) Die den charakterist. Symptomenkomplex auslösenden Substanzen hält Vf. nicht für Anaphylatoxine, sondern für anders geartete Antikörper. Um den Weg zu ermitteln, auf dem die wirksame Substanz zu den Zentralorganen gelangt, nahm Vf. intracarotale Injektionen von gefärbten Ölemulsionen bei Meerschweinchen vor. Bei zentraler Injektion wurde dem Kleinhirn und der Medulla oblongata eine weit größere Menge Substanz zugeführt als bei peripherer Injektion. Das Auftreten des carotalen Symptomenkomplexes erklärt sich somit aus der größeren Konz. des tox. Stoffes in den zentralen Organen. Die von FRIEDBERGER-OSHIKAWA (l. c.) mit nicht hammelhämolyt. Antiseren ausgelösten Symptome hält Vf. nur für Folgen der in n. Seren bei Kaninchen befindlichen tox. Substanz. Die Angaben jener Vff., daß intracarotale, zentralwärts gerichtete Injektionen hammelhämolyt. Kaninchensera bei Kaninchen den carotalen Symptomenkomplex erzeugen, wurde vom Vf. nicht bestätigt. (Biochem. Ztschr. 133. 114—25. 29/11. [21/7.] 1922. Lund, Pathol. Inst.) LEW.

Anne Rosin, *Über die Lösung von Gallensteinen.* Bei der vergleichenden Prüfung des Lösungsvermögens 5%ig. Lsg. von Na-Salzen von Desoxy-, Tauro- und Glykocholsäure gegenüber einem Cholesterinstein zeigte das Desoxycholol ein bedeutend größeres Lösungsvermögen als die Salze der übrigen Gallensäuren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 124. 282—86. 11/1. 1923. [18/11. 1922.] Freiburg i. Br., Chem. u. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

N. van der Walle, *Das Vorkommen des antineuritischen und antiskorbutischen Vitamins im Urin.* Konz. oder bei 37° getrockneter n. Urin wirkt günstig auf polyneurit. Tauben und Hühner; 1 stdg. Erhitzen des Urins auf 130° zerstört die Heilwrkg.; die Urinasche ist unwirksam. Durch Schütteln mit reiner Tierkohle läßt sich die wirksame Substanz adsorbieren u. völlig aus dem Urin entfernen. Die Wrkg. des Urins hat mit der Ggw. von Bacillen nichts zu tun. Auf Urin unter Zusatz von 5% Glucose gezüchtete Hefe wirkt stark antineurit. — Der Urin eines vitaminarm ernährten Hundes wirkte nicht antineurit., der eines n. ernährten ebenso stark wie der von Menschen. Antiskorbut. Vitamin läßt sich im Urin nicht nachweisen. (Biochemical Journ. 16. 713—26. [29/7.] 1922. Utrecht, C. EYKMAN'S Hyg. Lab.) ARON.

Edward Provan Cathcart, *Der Einfluß von Fett und Kohlenhydrat auf die Stickstoffverteilung im Urin.* Bei Ernährung einer Versuchsperson allein mit Fett

(323 g Olivenöl pro Tag) war die Ausscheidung von Gesamt-N, Harnstoff und  $\text{NH}_3$  höher, die von Harnsäure u. unbestimmbaren N-Prodd. geringer als bei einer calor. entsprechenden Kost, in der ein Teil des Fettes durch Traubenzucker ersetzt war. Die Gesamtkreatininausscheidung blieb etwa gleich groß; bei der kohlenhydratfreien Ernährung wurden kleine Mengen *Kreatin* ausgeschieden. (Biochemical Journ. 16. 747—53. [22/9.] 1922. Glasgow, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Acidose, ihr Nachweis und ihre Behandlung*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 245; C. 1922. III. 526. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 536; C. 1923. I. 383.) Zur genauen Umgrenzung des Begriffs Acidose bedienen Vff. sich des von WALTER, PALMER und HENDERSON modifizierten SELLARDSSchen Verf. Bei Diabetikern u. bestimmten Nephritikern beobachtet man nach Verabreichung von 4 g  $\text{NaHCO}_3$  nüchtern in den nächsten Stdn.  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Urins nicht vermehrt. — Die therapeut. Wrkg. der Alkalien besteht nur in der Neutralisation der Säuren. Durch geregelte Ernährung mit Eiweißen, Kohlenhydraten und Fetten konnten Vff. die Ausscheidung der Ketonkörper erheblich vermindern, während die Ausscheidung von  $\text{NH}_3$  unverändert blieb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 117—18. 10/7. 1922.) SCHMIDT.

Alfred Lublin, *Zur Frage der Ureaseausscheidung im menschlichen Harn*. (Vgl. GYÖRGY u. STENSTRÖM, Biochem. Ztschr. 128. 407; C. 1922. III. 89. LUBLIN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 92. 280; C. 1922. III. 188.) In Fällen von azotäm. Urämie fand Vf. ebensolche Alkalitätsverhältnisse wie im Kaninchenharn nach parenteraler Einverleibung von Urease. Der Harn wurde mit einer Harnstofflsg. direkt jodometr. mit  $\frac{1}{10}$  n. Lsgg. titriert, um eindeutig Alkalitätsschwankungen zu registrieren. Aus dem positiven Befund allein schließt Vf. aber noch nicht auf die B. der Urease bei azotäm. Urämie. Entschieden ist die Frage erst bei direktem Nachweis der Ferments im Harn selbst. Damit würde die ältere Auffassung über das Wesen der Urämie bestätigt werden, wonach eine fermentative Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat statt hat. (Biochem. Ztschr. 133. 21—23. 29/11. [29/6.] 1922. Breslau, Med. Univ.-Klinik.) LEWIN.

P. Rona und E. Gabbe, *Über die Wirkung des Calciums auf die Labgerinnung der Milch*. Die Labgerinnungszeit bei Zusatz des Ca zu verschiedenen Zeitpunkten der Fermentwrkg. Die Verss. wurden an natürlicher oder meist an künstlicher Milch aus KRAUSESEM Trockenmilchpulver vorgenommen, die aufs 10—30fache verd. wurde, wodurch sie sich prakt. wie Ca-freie verhält. Die  $[\text{H}^+]$  wird durch Acetatpuffer so reguliert, daß auch der  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz sie selbst bei wechselnder Konz. innerhalb der genannten Grenzen nicht nennenswert verändert. Jedoch zeigt sich ein Einfluß des Regulators auf die Gerinnungszeit bei wechselnden Konz., und zwar ist die Gerinnungszeit desto länger, je größer der Gehalt an Puffer und je größer die Verdünnung ist. Zusatz des  $\text{CaCl}_2$  zu der mit Lab (Pepsin puriss. GRÜBLER) versetzten Milch bei beginnender Fermentwrkg. bewirkt Gerinnung nach 23 Min. Je später der Ca-Zusatz erfolgt, um so mehr wird die Gerinnungszeit verlängert; z. B. beträgt diese bei  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz 4 Min. nach Beginn der Ferment-einw. schon 54 Min., bei um 12 Min. verzögertem Zusatz sogar 73 Min. (Maximum); bei noch späterer Zugabe nimmt die Gerinnungszeit wieder ab und erreicht bei um 22 Min. verzögerter Zugabe mit 24,5 Min. fast das Minimum. Noch spätere Zugabe verkürzt die Zeit bis zum Eintritt der Gerinnung immer mehr, so daß bei Zufuhr nach 32 Min. und später die Gerinnung stets sofort eintritt. Durch Änderung der Ca-Konz. erhält man von diesem Haupttypus abweichende Verlaufsformen bis zu den Grenztypen derart, daß bei Erhöhung der Ca-Konz. die Gerinnungszeit am längsten ist bei sofortigem Ca-Zusatz, so daß es in dem Beobachtungszeitraum (80 Min.) überhaupt nicht zur Gerinnung kommt, während bei um

6 Min. verzögertem Ca-Zusatz diese sofort eintritt. Bei Erniedrigung der Ca-Konz. dagegen gerinnt die Fl. nach Zusatz des  $\text{CaCl}_2$  zu Beginn der Fermentwrkg. in 23 Min.; erfolgt aber der Zusatz nur 1 Min. später, so kommt es innerhalb 80 Min. überhaupt nicht mehr zur Gerinnung.

Analyse des Ganges der Fermentwrkg. durch Feststellung von Gerinnungstemp. (insbesondere bei variiertem Ca-Zusatz). Diese Analyse ist möglich, weil für einen bestimmten Grad der Umwandlung des Caseins in Paracasein charakterist. Temp. mit ausreichender Genauigkeit festgelegt werden können. Die die Gerinnung auslösende Temp. einer Probe entspricht dem augenblicklichen Stande des bei Zimmertemp. verlaufenden Umwandlungsvorganges. Änderung der Ca-Konz. beeinflusst die Gerinnungstemp. bei gleichen Mischungen von Casein und Paracasein in hohem Grade; je höher die  $\text{CaCl}_2$ -Konz., desto niedriger die Gerinnungstemp. Zum Vergleich solcher Temp. können also nur Lsgg. von gleichem Ca-Gehalt verwandt werden, bei denen auch Konz. und  $[\text{H}^+]$  konstant sind. Bei  $\text{pH}$  6,40 ist die Gerinnungstemp. einer bestimmten Mischung von gelabter und ungelabter Milch um so höher, je geringer der  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt und je größer die Milchverdünnung ist; bei  $\text{pH}$  5,40 weisen mittlere  $\text{CaCl}_2$ -Konz. ein Minimum der Gerinnungstemp. auf; diese steigt auch bei  $\text{pH}$  5,40 mit dem Grade der Milchverdünnung. Bezeichnet man den Gehalt einer bestimmten Casein-Paracaseinmischung an Paracasein in % der Gesamtmischung als *Umwandlungszahl*, so ist diese in Gerinnungsverss. bestimmbar durch die Gerinnungstemp., wenn an künstlichen Mischungen von gelabter und ungelabter Milch die Temp. bei Variation von Ca-Gehalt, Milchkonz. u.  $\text{pH}$  festgelegt werden. So können Labungsverss. mit verschiedenem Ca-Gehalt u. Konz.-Grad direkt bzgl. des Ganges der Fermentwrkg. verglichen u. so die Geschwindigkeit der Fermentwrkg. untersucht werden. Bei Zusatz zu Beginn der Fermenteinw. wird diese durch die angewandte niedrigere bzw. höhere Ca-Konz. beschleunigt bzw. verlangsamt; spätere Zugabe ruft stets eine Hemmung des Ferments hervor, die sich als Verzögerung im Absinken der Gerinnungstemp. äußert, was als verlangsamte Entstehung des Paracasein-Ca gedeutet werden kann. — Die Umwandlung des Caseins in Paracasein ist nur vollständig bei  $\text{pH}$  6,0 bis 6,4, dem Fällungsoptimum des Paracaseinkalks; bei höherer  $[\text{H}^+]$  tritt die Gerinnung schon bei unvollständiger Caseinumwandlung ein. (Biochem. Ztschr. 134. 39—75. 30/12. [8/8.] 1922. Berlin, Univ., Patholog. Inst.) WOLFF.

Helen L. Fales, *Eine Analyse des Colostrums des Kamels*. Sahnige weiße Fl. von angenehmem Geschmack, der aber schwächer ist als der der Kuhmilch, ohne unangenehmen Geruch; Rk. gegenüber Lackmus leicht amphoter, D. 1,038, Fett 7,4%, Zucker 4,2%, Eiweiß 5,4%, Asche 0,893%,  $\text{CaO}$  0,272%,  $\text{MgO}$  0,025%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,318%,  $\text{K}_2\text{O}$  0,164%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,082%,  $\text{Cl}$  0,128%. (Journ. Biol. Chem. 53. 339. August [8/6.] 1922, New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.; Babies' Hosp.) SCHMIDT.

John B. Mc Clelland, *Der Einfluß verschiedener Reize auf menschlichen Speichel*. Der menschliche Speichel hat individuell und zeitlich wechselnde  $[\text{H}^+]$ , amylolyt. Kraft, Pufferwrkg., Schleimgehalt und Alkali, sowie Säuregehalt. Durch das Kauen nimmt  $\text{pH}$  zu, gleichviel, welches Material gekaut wird. Die Änderung hängt von der Intensität des Kauaktes ab und ist mehr durch Alkali- als Säureschwankungen bedingt. Der Schleimgehalt ändert sich durch mechan. Momente mehr als durch chem. oder Geschmackseinflüsse. Schleimfällung in vivo kann die Zähne schädigen. (Amer. Journ. Physiol. 63. 127—41. 1/12. [18/9.] 1922. New Haven, The Kolynos Co.) MÜLLER.