

## A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Behnken, Wilhelm Conrad Röntgen †. Nachruf. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 67. 218. 2/3.) NEIDHARDT.

A. von Antropoff, Ein Modellapparat für die Chloralkalielektrolyse mit Quecksilberkathoden. Vf. beschreibt einen ganz aus Glas bestehenden, leicht herstellbaren App. zur Veranschaulichung der Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse nach dem Quecksilberverf. u. der unter  $H_2$ -Entw. im Kathodenraum erfolgenden Entstehung der Alkalilaugen. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 298—300. 1/6. [16/5.] 1922. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

W. J. Vernadsky, Die chemische Zusammensetzung der lebenden Materie und die Chemie der Erdrinde. Vf. gibt eine Gruppeneinteilung der Organismen nach dem Gehalt an verschiedenen Elementen u. erörtert den Zusammenhang der chem. Zus. der lebenden Materie u. der Erdrinde. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 42—51. 30/1. 1923. [12/3. 1922.\*] Pétrograd.) JUNG.

Alfons Klémenc, Über einige notwendige Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften isomerer organischer Stoffe. Auf thermodynam. Wege wird für das Verhältnis der Dampfdrucke  $p_1$  u.  $p_2$  zweier isomerer Stoffe die Gleichung  $\log(p_1/p_2) = K/(RT) + (\epsilon_1 - \epsilon_2)T/R$  abgeleitet, in der  $T$  die Temp. in absol. Zählung,  $R$  die Gaskonstante,  $K$  eine Konstante u.  $\epsilon_1$  u.  $\epsilon_2$  die Koeffizienten von  $T^2$  in der NERNSTschen Gleichung für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temp. für die beiden isomeren Verbb. sind. Ebenso wird für das Verhältnis der Sättigungskonz. ( $c_1$  u.  $c_2$ ) isomerer Stoffe in demselben Lösungsm. die Gleichung  $\log(c_1/c_2) = K'/(2,3 RT)$  hergeleitet, in der  $K'$  eine Konstante ist. Beide Gleichungen werden von einer Anzahl isomerer Stoffe geprüft. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 601—9. Okt. [Juni.] 1922. Wien, Univ.) BÖTTGER.

Theodore W. Richards, Die gegenwärtige Bedeutung der Atomgewichte. Der Vortrag behandelt die Frage des Wertes genauester Atomgewichtsbest., ferner einige experimentelle Anordnungen, wie sie in HARVARD Univ. ausgebildet wurden, nämlich das Trockenhalten u. Wägen von wasserfreien Substanzen u. das Nephelometer zur opt. Best. von Niederschlagsspuren. Ferner wird ein Überblick über die Entw. der Methoden von STAS an gegeben, schließlich werden die Ergebnisse einiger moderner Bestst. (Ga, U, radioaktives Pb) erörtert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 31. 929—43. Okt. [12/7.\*] 1922.) MEYER.

H. G. Grimm, Nachtrag zu der Arbeit: Gitterenergien und Ionisierungsarbeiten anorganischer Verbindungen. Vf. korrigiert eine Reihe von Zahlenwerten der genannten Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 113; C. 1923. I. 566). Aus neuen Wellenlängenmessungen von LYMAN (Nature 110. 278. [1922]) ist zu entnehmen, daß alle He-Terme um 0,8 Volt = 18,4 k cal. zu groß angenommen wurden. Diese Korrektur läßt jedoch die vom Vf. gezogenen Folgerungen unberührt, da für alle Schlüsse nur Differenzen von Gitterenergien benutzt wurden, bei denen die Korrektur herausfällt. (Ztschr. f. physik. Ch. 102. 504—6. 19/10. 1922.) MEYER.

Irène Curie, Über die Verteilung der Länge der  $\alpha$ -Strahlen. Es wurden Reichweitenmessungen an  $\alpha$ -Teilchen von Po u. RaC unter Verwendung der photograph. Methode von WILSON (Proc. Royal Soc. London, Serie A 87. 277. Le Radium 1913.

7; C. 1912. II. 1603) ausgeführt. Das Verhältnis der extrapolierten Reichweiten entspricht mit 1,775 dem von GEIGER (Ztschr. f. Physik 8. 45; C. 1922. III. 1214) gefundenen Wert. Für die Gruppierung der Bahnlängen gilt sehr genau ein Wahrscheinlichkeitsgesetz der Form  $Ke^{-kx^2}$  mit einem wahrscheinlichsten Wert von 3,85 cm. Nimmt man dieses Verteilungsgesetz als richtig an, so könnte man die BRAGGSche Ionisationskurve so interpretieren, daß das Ionisationsvermögen längs der Bahn wächst, 3—4 mm vor dem Ende ein Maximum durchläuft u. dann rasch abfällt. Doch setzt dies gleichartiges Verh. aller  $\alpha$ -Strahlen voraus. Der Endverlauf der vom Vf. aufgenommenen Kurve führt auf eine extrapolierbare Reichweite u. steht in Übereinstimmung mit den Rechnungen von HENDERSON (Philos. Magazine [6] 42. 538; C. 1922. I. 181). (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 434—37. 12/2. [5/2\*].) RICHTER.

E. Mauz, *Demonstrationsversuch über die magnetische und elektrische Ablenkung von Kathodenstrahlen*. Die Empfindlichkeit der BRAUNSchen Röhre ist bei magnet. Ablenkung umgekehrt proportional der Geschwindigkeit, bei elektr. Feldern umgekehrt proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Folgender Vers. zeigt dies deutlich: Man läßt auf die Kathodenstrahlen einer BRAUNSchen Röhre ein magnet. Feld von mittlerer Frequenz (Strom einer 50- oder 500-Periodenmaschine) u. gleichzeitig ein elektr. Wechselfeld von hoher Frequenz (Elektronenröhrengenerator) so einwirken, daß die Ablenkung durch das magnet. Feld in vertikaler, durch das elektr. Feld in horizontaler Richtung erfolgt. Dadurch bildet der Fleck der BRAUNSchen Röhre ein Rechteck, das mit Erhöhung des Vakuums kleiner wird, u. es ist deutlich zu erkennen, daß das Verhältnis der Rechteckseiten sich ändert. Aus den im Original abgebildeten Figuren ist zu sehen, daß das erste Rechteck mehr breit als hoch ist, es wird bei zunehmendem Vakuum fast quadrat. u. bei noch höherem Vakuum mehr hoch als breit. (Physikal. Ztschr. 24. 70—71. 1/2. [3/1.]) HABERLAND.

Richard Gans, *Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt einen von ihm benutzten App. zur Sichtbarmachung des Tyndalleffekts in Rohrzuckerlsg. Mittels eines Handheliostaten wird Sonnenlicht durch eine Linse konz., durch eine zweite Linse wieder parallel gemacht u. durch einen in einem schwarzen Holzkasten befindlichen, die Lsg. enthaltenden Trog gesandt. Das seitlich abgebeugte Licht wurde photographiert. Um die Helligkeit des einfallenden Lichts zu beurteilen, wird ein in der Kastenwand befindliches Papierfenster mittels zwei kleiner Spiegel beleuchtet u. mit Hilfe eines dritten Spiegels auf der photograph. Platte über dem Tyndalllichtfleck abgebildet, wobei durch vor dem Fenster befindliche schwarze Gläser für möglichst gleiche Intensität beider Helligkeiten gesorgt wurde. Zur Ultrafiltration bediente sich Vf. eines von LE BLANC u. WOLSKI (Ber. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 74. 24; C. 1921. I. 315) beschriebenen Verf., bei dem W. bei Beleuchtung mit starkem Bogenlicht kein seitlich abgebeugtes Licht zeigte. Zur Verhütung von Mikrobenb. war sowohl dem W. als auch der Rohrzuckerlsg. 0,5% Carbolsäure zugesetzt. Aus den im Original wiedergegebenen Photographien ist deutlich zu sehen, daß die Rohrzuckerlsg. mehr Licht seitlich abgebeugt hat als das W. (Physikal. Ztschr. 24. 65—66. 1/2. 1923. [10/8. 1922.]) La Plata, Inst. de Fisica.) HABERLAND.

A. Andant, *Anwendung der Photographie auf die Untersuchung der kritischen Opalescenz*. Man konz. das vom krit. Nebel durchgelassene u. das ungeschwächte Licht eines NERNST-Stiftes übereinander auf den Spalt eines HILGERSchen Spektrographen u. mißt die auf der photograph. Platte hervorgebrachten Schwärzungen mit dem Mikrophotometer von FABRY u. BUISSON. Die Variation der Opalescenz mit der Temp. folgt für ein ziemlich weites Gebiet bis 0,20° vom krit. Punkt der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKischen Gleichung. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge

wurde bis  $0,15^\circ$  vom krit. Punkt in Übereinstimmung mit der EINSTEINschen Theorie gefunden; in unmittelbarer Nähe der krit. Temp. gilt die Theorie von ZERNIKE u. ORNSTEIN. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 430—33. 12/2.\*) RICHTER.

W. T. David, *Die bei Gasexplosionen entwickelten Drucke*. Aufnahme einer Reihe Druckkurven von Grubengas- u.  $H_2$ -Luftgemischen mittels des HOPKINSONschen opt. Indicators auf einem rotierenden Film. Druckmaximum trat ein, wenn der Hochspannungsfunke in der Bombenmitte übersprang u. bei einem Gehalt von  $15\%$  Grubengas bezw.  $25\%$   $H_2$ . Erhöhung der Gasdichten von  $\frac{1}{2}$  auf  $1\frac{1}{2}$  at bedingte geringe Steigerung der Drucke u. Explosionszeiten. In polierter, silberplattierter Bombe ist der Maximaldruck von Grubengas höher, die Abkühlung geringer als in der innerlich geschwärzten Bombe; bei  $H_2$  ist nur ein merklicher Unterschied in der Abkühlung festgestellt. Ersatz des Luft- $N_2$  durch  $CO_2$  setzt die Maximaldrucke u. Verbrennungsgeschwindigkeiten stark herab. (Engineering 114. 791—92. 29/12. 1922.) ZAHN.

## B. Anorganische Chemie.

Oliver R. Wulf, Farrington Daniels und Sebastian Karrer, *Die Oxydation von Stickstofftetroxyd durch Ozon*. Die Rk. zwischen  $N_2O_4$  u.  $O_3$  verläuft bei  $25^\circ$  prakt. momentan, u. zwar so, daß pro Mol.  $N_2O_4$  1 Mol.  $O_3$  verbraucht wird, so daß also von den 3 Atomen O des  $O_3$  nur eins zur Oxydation des  $N_2O_4$  zu  $N_2O_5$  Verwendung findet. Zur quantitativen Best. wurde ein Verf. ausgearbeitet, welches man als Titrieren in der Gasphase bezeichnen kann, u. bei dem die Endrk. durch das Verschwinden der braunen Dämpfe angezeigt wird. Die Oxydation des  $N_2O_4$  durch  $O_3$  erfolgt somit in durchaus anderer Weise wie diejenige des  $SO_2$  zu  $SO_3$ , bei der auf 1 Mol.  $SO_2$  nur  $\frac{1}{3}$  Mol.  $O_3$  verbraucht wird, so daß in diesem Falle alle 3 Atome O zur Oxydation dienen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2398—401. Nov. [28/1.] 1922. Washington [D. C.], Stickstofflab.) BÖTTGER.

Farrington Daniels, Oliver Wulf und Sebastian Karrer, *Die Zersetzung des Stickstoffpentoxyds in Gegenwart von Ozon*. Die Zers. des  $N_2O_5$  in  $N_2O_4$  erfolgt bei Ggw. von überschüssigem  $O_3$  mit weit geringerer Geschwindigkeit als die Zers. von  $N_2O_5$ , welches schon teilweise zers. ist. Die Zers. ist somit offenbar autokatalyt. Die Ggw. geringer Spuren der Zersetzungsprodd. scheint nötig zu sein, um eine konstante Zersetzungsgeschwindigkeit zu gewährleisten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2402—4. Nov. [28/6.] 1922. Washington [D. C.], Stickstofflab.) BÖ.

Fred Fairbrother, *Freiwillige Zersetzung des Ammoniumchlorats*. Die gesätt. Lsg. von Ammoniumchlorat kann unbegrenzt lange aufbewahrt werden; bei Ggw. der festen Phase tritt nach einigen Tagen Zers. ein, die bei Ggw. einer größeren Menge explosionsartig verlaufen kann. Sie wird also autokatalyt. beschleunigt, wenn die Prodd. der Zers. nicht entfernt werden. Als fester Rückstand bleibt nach der Zers.  $NH_4NO_3$ , dessen M. ungefähr  $30\%$  von derjenigen des trocknen Chlorats beträgt, u. welches frei vom Chlorid oder Perchlorat ist. Erfolgt die Zers. unterhalb der Mutterlauge, so enthält diese, wahrscheinlich infolge der Einw. des  $Cl_2$  auf das W., beträchtliche Mengen vom Chlorid. Ein Gemenge von  $NH_4Cl$  u.  $KClO_3$  verhält sich, falls es nicht vollkommen trocken ist, wie das Ammoniumchlorat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2419—22. Nov. [11/6.] 1922. Manchester [England], Univ.) BÖTTGER.

J. P. Wibaut, *Über die Abscheidung von Kohlenstoff aus Kohlenoxyd durch Kontaktsubstanzen*. Mittels feinverteiltem Fe bezw. dessen Oxyden gelingt es zwar, beträchtliche Mengen C zu gewinnen, jedoch ist dieses stark mit  $Fe_2O_3$  verunreinigte Prod. sehr schwer zu reinigen. Zur Herst. chem. reiner Kohle ist dieses Verf. daher nicht geeignet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 400—1. 15/6. [25/4.] 1922. Amsterdam.) OHLE.

Eugen Ryschkewitsch, *Elektrische Leitfähigkeit gepreßter Graphite*. Der spezif. Widerstand reiner Graphite, die als Pulver veränderlichen Drucken ausgesetzt wurden, nimmt mit steigendem Druck nach einem hyperbol. Gesetz ab. Bei jeder Graphitsorte wird die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes vom Druck durch ihren individuellen Widerstandskoeffizienten  $a$  charakterisiert, der von der Beschaffenheit des Graphits abhängt, u. der spezif. Widerstand strebt bei allen Sorten demselben gemeinsamen Endwert 0,0075 zu. Ist  $y$  der spezif. Widerstand (in Ohm) des reinen Graphits unter dem Preßdruck  $x$ , so ist  $y = a/x + 0,0075$ . Der bayr. Graphit gehört zu den bestleitenden Graphitsorten. Bei aschenreichen u. mit nichtleitenden Stoffen vermengten Graphiten (es wurden Gemenge von Graphit u. Brauneisenpulver untersucht) hängt der spezif. Widerstand ebenfalls nach einem hyperbol. Gesetz vom Preßdruck ab derart, daß die für verschiedene Graphitmengen erhaltenen Kurven parallel verlaufen, weil das Verhältnis zwischen den einem u. demselben Abszissenwert zugehörigen Ordinatenwerten einer beliebigen Mischungskurve einerseits u. der Kurve für den entsprechenden reinen Graphit andererseits vom Druck unabhängig u. konstant ist. Der spezif. Widerstand nimmt mit steigendem Gehalt des Graphitgemenges an nichtleitendem Zusatz unter allen Drucken zu. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 289—98. 1/6. [27/4.] 1922. Kropfmühl bei Passau, Graphitwerke.) BÖTTGER.

Kurt Arndt und Ernst Hantge, *Untersuchungen über die elektrolytische Gewinnung von Natriumperborat*. Der zur Gewinnung des  $\text{NaBO}_3$  dienende Elektrolyt besteht zweckmäßig aus 120 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 30 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  im Liter. Zur Verbindung der kathod. Red. ist der Zusatz von etwas Chromat u. einem Tropfen Türkischrotöl vorteilhaft. Die Anode soll aus glattem Pt bestehen, damit das erforderliche hohe Anodenpotential erreicht wird. Die Stromdichte beträgt am besten 20 Amp./qdm. Die Badtemp. liege zwischen 14 u. 16°, weil sich unterhalb 14° Borax ausscheidet u. mit steigender Temp. die Stromausbeute sinkt. Das Bad verliert während der Elektrolyse  $\text{CO}_2$  u. gibt bei erneuter Elektrolyse wegen des größeren Gehaltes an  $\text{OH}'$ -Ionen eine schlechtere Ausbeute, wenn jener Verlust nicht (durch Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$ ) ersetzt wird. Die Ausbeute sinkt während der Elektrolyse mit der Zunahme des Gehaltes an Perborat. Der Rückgang rührt, wie die Analyse des entweichenden  $\text{O}_2$ - $\text{H}_2$ -Gemisches ergibt, vornehmlich von der starken Abnahme der anod. Oxydation her. Sehr schädlich kann ein wenn auch kleiner Pt-Gehalt des Elektrolyten sein; auch die Verwendung Fe-haltiger Soda drückt die Ausbeute herab. Beide Verunreinigungen vermindern die anodische Oxydation u. erhöhen die kathod. Red. Zusatz von  $\text{NaCN}$  beseitigt die nachteilige Wrkg. des Fe nur unvollkommen. Die Stromdichte-Spannungskurven ergeben u. a. für die Sodallsgg. einen Knick bei 1,47 V. Dieses Potential wird durch die Konz. eines höheren Oxyds vom Pt ( $\text{PtO}_2$ ) bedingt, welches durch die Entladung der  $\text{OH}'$ -Ionen auf der Pt-Anode in fester Lsg. gebildet wird. Vermutlich ist dieses höhere Pt-Oxyd, das entsprechend seinem Potential sehr starke Oxydationskraft hat, der wirk-same Zwischenstoff bei der Entstehung des Perborats. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 263—73. 1/6. [4/5.] 1922. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.) BÖTTGER.

E. Berl und W. Urban, *Über das Verhalten verschiedener Kieselsäuren*. Vff. haben die *Aufnahmefähigkeit von Wasserdampf aus Luft von  $\text{SiO}_2$*  geprüft, indem sie einen getrockneten, von  $\text{CO}_2$  befreiten Luftstrom durch mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickte Spiralwaschfläschchen leiteten, so mit Wasserdampf beluden u. über folgende Präparate führten: I. Kieselsäuregel im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 25° getrocknet, II. bei 300° getrocknet, III. bei 1000° geglüht, IV. mit  $\text{HCl}$  abgeraucht u. geglüht, V. Quarzpulver mit  $\text{HCl}$  ausgekocht. Die Ergebnisse sind in einem Diagramm wiedergegeben. Die mit Ä. im Mikropyknometer ermittelten *D.D.*, die Ergebnisse

der Unters. im polarisierten Licht u. das Verh. bei der Schwimmaufbereitung in Bzl.-W. enthält folgende Tabelle:

	W.-Aufnahme aus Luft-Wasserdampf mit 100% relativer Sättigung	D.	opt. Verh.	Flötationsverh. nach dem Anfärben mit bas. Farbstoff
I.	83,0 Gew.-%	2,465	{löscht zwischen gekreuzten Nikols aus}	flotiert nicht
II.	55,6 „	2,390	do.	do.
III.	35,0 „	2,271	teilweise Aufhellung	flotiert teilweise
IV.	8,7 „	2,627	{ziemlich starke Aufhellung}	flotiert vollständig
V.	2,6 „	2,685	{vollständige scharfe Aufhellung}	do.

Die verminderte W.-Aufnahmefähigkeit der erhitzten Präparate ist demnach nicht auf Änderung des amorphen Zustandes in den kristallinen, sondern auf Verminderung der Capillarräume zurückzuführen, die mit der Änderung des D. parallel geht. *Aktive Kohle* nimmt wesentlich weniger W. auf als amorphe  $\text{SiO}_2$ , was mit der schlechten Benetzbarkeit der Kohle u. der Tendenz zur B. von Kieselsäurehydraten erklärt werden kann. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 57–60. 3/2. 1923. [11/11. 1922.] Darmstadt, Techn. Hochschule) JUNG.

Charles A. Kraus und Henry C. Parker, *Die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Jodsäure und der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des Wasserstoffions*. Die Widerstandsmessungen, bei denen die Konz. der Jodsäurelsg. bis auf  $5 \times 10^{-5}$ -n. vermindert wurde, erfolgten in Zellen aus Quarz, Natron-, Kalk- u. Pyrexglas unter Anwendung von W. verschiedenen Reinheitsgrades. Die Kurve der Äquivalentleitfähigkeiten (als Ordinaten; die Logarithmen der Konz. als Abszissen) zeigt ein Maximum, welches durch die Verunreinigungen des W., dessen spezif. Leitfähigkeit etwa  $0,1$  bis  $0,2 \times 10^{-6}$  war, hervorgebracht wird. Der Einfluß des aus dem Glas stammenden Alkalis ist größer als derjenige der Verunreinigungen des W. von der spezif. Leitfähigkeit  $0,8 \times 10^{-6}$ . Die Extrapolation der bis auf wenige hundertstel % genauen Werte der Äquivalentleitfähigkeit auf ihren Wert  $\Lambda_0$  bei der Konz. 0 führt bei der  $\text{HJO}_3$  zu dem Wert  $\Lambda_0 = 389,55$  (bei  $25^\circ$ ), die dieser Extrapolation entsprechende Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist 0,0717.  $\text{HJO}_3$  ist ein viel stärkerer Elektrolyt als KCl. Die Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{JO}_3'$ -Ions bei unendlicher Verdünnung wurde für  $25^\circ$  unter der Annahme berechnet, daß sich  $\Lambda_0$  zwischen  $18$  u.  $25^\circ$  in demselben Verhältnis ändert wie die Äquivalentleitfähigkeit einer 0,0015-n. Lsg. der Säure. Es ergab sich der Wert 39,62, woraus für das  $\text{H}^+$ -Ion bei  $25^\circ$  der Wert 349,93 folgt. Für  $18^\circ$  ergibt sich unter einer ähnlichen Annahme  $\Lambda_0$  für die  $\text{HJO}_3$  zu 349,62. Setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit des  $\text{JO}_3'$  bei unendlicher Verdünnung bei  $18^\circ$  gleich 34,0, so ist diejenige des  $\text{H}^+$ -Ions bei  $18^\circ$  315,62. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2429–49. Nov. [28/7.] Worcester [Massachusetts], Univ.) BÖTTGER.

Dwight C. Bardwell, *Wasserstoff als Halogen in den Metallhydriden*. Vf. beschreibt ein neues Verf. zur Darst. der reinen Hydride vom Na u. K, durch welches sie in Form schön weißer nadelförmiger Krystalle erhalten werden.  $\text{KH}$  zers. sich in feuchter Luft mit explosionsartiger Heftigkeit.  $\text{CaH}_2$  wurde frei von metall. Ca erhalten. Die Hydride lösen sich in dem eutekt. Gemisch von KCl u.  $\text{LiCl}$ . Bei der Elektrolyse der Lsg. von  $\text{CaH}_2$  in diesem Eutektikum zwischen Fe-Elektroden mit getrenntem Anoden- u. Kathodenraum entwickelte sich an der Anode  $\text{H}_2$  in der dem FARADAYschen Gesetz entsprechenden Menge, während an

der Kathode keine Gasentw. stattfand. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2499—2504. Nov. [5/9.] 1922. Berkeley [California], Univ.) BÖTTGER.

**Charles A. Kraus und Wilbur B. Dexter**, *Eine verbesserte Destilliervorrichtung zur Herstellung von reinem Wasser*. Nach Vorvers., bei denen es unter Anwendung einer alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. gelang, größere Mengen W. von der spezif. Leitfähigkeit  $0,12 \times 10^{-6}$  herzustellen, wurde eine Destilliervorr. konstruiert, die es ermöglicht, die spezif. Leitfähigkeit des W. auf  $0,05 \times 10^{-6}$  (bei  $18^\circ$ ) herabzusetzen. Dabei fand das Prinzip der fraktionierten Dest. Verwendung: aus einer Trennungskammer entwich ungefähr  $\frac{1}{5}$  des in sie einströmenden Dampfes, welcher prakt. das gesamte  $\text{CO}_2$  u. andere im W. enthaltene flüchtige Verunreinigungen mit sich riß. Das Kühlrohr bestand aus Blockzinn; die kupferne Destillierblase faßte etwa 90 l; die Geschwindigkeit der Dest. betrug 1 l pro Stde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2468—71. Nov. [3/8.] 1922. Worcester. [Massachusetts], Univ.) BÖTTGER.

**O. Maass und W. H. Hatcher**, *Die Eigenschaften des reinen Wasserstoffsperoxyds*. III. (II. vgl. MAASS u. HERZBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2569; C. 1921. I. 555.)  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist diamagnetisch; seine Suszeptibilität ( $8,8 \times 10^{-7}$ ) ist größer als die des W. Dies spricht zugunsten einer Strukturformel, in der die O-Atome nicht in derselben Weise wie in der O-Molekel miteinander verbunden sind. 99,6 bis 88%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in allen Verhältnissen mit A. mischbar, jedoch nur teilweise mit Ä. In reinem trockenen Bzl. ist reines  $\text{H}_2\text{O}_2$  unl., auch beim Zusatz von A. zeigt sich keine vollständige Mischbarkeit. Aus der Gefrierpunktniedrigung der Lsgg. von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. Rohrzucker geht hervor, daß dem  $\text{H}_2\text{O}_2$  fast dasselbe Dissoziationsvermögen zukommt wie dem W. Das Bestreben, molekulare Additionsverbb. zu bilden, ist kleiner als beim W.; bisher konnte nur die Verb.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen werden. Eutektika liegen bei den Systemen  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NaCl}$  bei bezw. 22 u. 15%. Gasförmiger  $\text{HCl}$  löst sich anscheinend nicht in  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; das Auftreten des Geruches nach  $\text{Cl}_2$  beweist, daß  $\text{HCl}$  oxydiert wird.  $\text{HBr}$  verhält sich ähnlich, in der Fl. sinkt  $\text{Br}_2$ -Tropfen zu Boden.  $\text{Cl}_2$  u.  $\text{Br}_2$  sind in  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur wl.,  $\text{J}_2$  ist unl. In 87 u. 70%ig. Lsgg. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entwickelt sich beim Einleiten von  $\text{HCl}$  Chlor, dagegen nicht in 21%ig., in 50%ig. erst nach einiger Zeit. Reines  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist ein vorzügliches Mittel, um  $\text{Cl}_2$  von den kleinsten Spuren  $\text{HCl}$  zu befreien. Aus den Bromiden u. Jodiden von Na u. K wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. seine konz. Lsgg. stürmisch  $\text{Br}_2$  u.  $\text{J}_2$  ausgeschieden.  $\text{NH}_3$  löst sich in wasserfreiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $0^\circ$ , wobei sich weiße Krystalle ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) ausscheiden, deren F.  $24,5^\circ$  ist, u. die bei Abwesenheit von W. beständig sind. Sie sind in W. ll., wobei Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  eintritt, in A. bis 18% l., dagegen in Bzl. unl. In Ä. beträgt die Löslichkeit nur 1%. Man kann die Verb. durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die gesätt. Lsg. des wasserfreien  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ä. darstellen. Eine Verb.  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich nicht. Aus der Beständigkeit der Verb.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  geht hervor, daß die Zers. der  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch das  $\text{OH}^-$ -Ion hervorgerufen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2472—80. Nov. [3/8.] 1922. Montreal [Canada], Univ.) BÖ.

**C. A. Crommelin**, *Der Überleitungszustand der Metalle*. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 34. 38—41. 30/1. Leyden, Univ. — C. 1920. III. 330.) JUNG.

**Charles A. Kraus und Henry C. Parker**, *Die Bestimmung der Widerstandskapazität der Widerstandszellen*. Die von KOHLRAUSCH u. HOLBORN gegebenen Vorschriften zur Herst. von  $\text{KCl}$ -Lsgg. nach dem Gewichtsverf. sind nur bis zu 1,0-n. Lsgg. genau, für 0,1- u. 0,01-n. Lsgg. dagegen mit einem Fehler behaftet, der bei den 0,1-n. 0,10%, bei den 0,01-n. 0,54% beträgt. Die von KOHLRAUSCH u. HOLBORN gegebenen Daten für die spezif. Leitfähigkeit  $\kappa$  genügen nicht mehr für die bei den jetzigen Messungen angestrebte Genauigkeit, vielmehr sollten die von KOHLRAUSCH u. MALTBY (Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3.

180. 1900) angegebenen Zahlen benutzt werden. Für die 1,0-, 0,1- u. 0,01-n. Lsgg. von KCl werden die folgenden Angaben gemacht:

D. <sup>18</sup>	g KCl auf 1000 g Lsg.	g KCl auf 1000 g W.	$\kappa_{18}^{\circ}$ (K. u. M.)	$\kappa_{25}^{\circ}$
1,0 -n. 1,04492	71,430 g	76,9247 g	0,09827	—
0,1 -n. 1,00343	7,4388 „	7,4945 „	0,011203	0,0128988
0,01-n. 1,99911	0,74710 „	0,74766 „	0,0022243	—

Der in der letzten Spalte stehende, von den Vf. hergeleitete Wert gestattet die Ermittlung der Widerstandskapazität bei 25°, so daß es nicht mehr nötig ist, Messungen bei 18° auszuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2422—28. Nov. [28/7.] 1922. Worcester [Massachusetts], Univ.)

BÖTTGER.

J. N. Pearce und H. B. Hart, *Die freie Energie der Verdünnung alkoholischer Lösungen von Lithiumchlorid und die Wirkung des Lösungsmittels auf die Aktivität der Ionen.* Aus Messungen der EK. von Konzentrationsketten von dem Typus  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{LiCl} (c_1) | \text{LiHg}_x - \text{LiHg}_x | \text{LiCl} (c_2), \text{AgCl} | \text{Ag} - \text{AgCl}, \text{LiCl} (c_1) | \text{LiCl} (c_2), \text{AgCl} | \text{Ag}$ , also ohne u. mit Überführung, in denen methyl- oder äthylalkoh. Lsgg. von LiCl von den Konz.  $c_1$  u.  $c_2$  verwendet wurden, bei 25, 30 u. 35° werden die Überführungszahlen des Li in den alkoh. Lsgg. berechnet, wobei sich ergibt, daß sie von annähernd derselben Größenordnung sind wie in wss. Lsgg. Ferner wird aus den Werten der EK. die bei der Verd. eintretende Abnahme der freien Energie u. des Wärmeinhaltes berechnet. Bei denselben Temp. wurde ferner die EK. von Zellen gemessen, in denen alkoh. Lsgg. von LiCl von wechselnden Konz.  $c$  gegen die 0,1-mol. wss. Lsg. des Salzes geschaltet waren, u. die Abnahme der freien Energie u. der inneren Wärmeenergie beim Übergang von 1 Mol. LiCl aus seiner alkoh. in die 0,1-mol. wss. Lsg. berechnet. Daraus konnte dann die freie Energie bei der Verd. von LiCl in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. von einer beliebigen Konz.  $c_m$  zu der Konz. 0,01 Mol in 100 Mol des Lösungsm. ermittelt werden. Endlich werden die scheinbaren geometr. Mittelwerte der Aktivitäten der Ionen des LiCl für runde Werte der Konz. von 3 Mol bis 0,01 Mol in 100 Mol Lösungsm. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2411—19. Nov. [6/7.] 1922. Jowa City [Jowa], Univ.)

BÖTTGER.

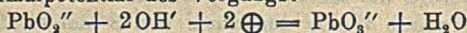
Wilhelm Biltz und Arthur Voigt, *Über den Leitfähigkeitsabfall schmelzenden Aluminiumchlorids und die Konstitution der Aluminiumhalogenide.* (Vgl. BILTZ, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 257; C. 1922. III. 754.) Die Best. der *D.D.* von geschmolzenem  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  u.  $\text{AlJ}_3$  beim Kp. ergab für  $\text{AlCl}_3$  nahezu eine Verdoppelung des *Molekularvol.* Vergleicht man die *Molekularvol.* der geschmolzenen Al-Halogenide mit denen der festen K-Salze, so stimmt die Linearbeziehung genau. Die *Leitfähigkeit* des  $\text{AlCl}_3$  steigt mit zunehmender Temp. von 0 steil bis zu einem Maximum von der Größenordnung  $10^{-6}$  reziproke Ohm, fällt während des Schmelzens innerhalb eines Grades auf Null u. beginnt dann langsam wieder in der Größenordnung  $10^{-7}$  zu steigen. Krystallisiertes  $\text{AlCl}_3$  ist ein Elektrolyt u. besitzt ein Ionengitter, in der Schmelze (Isolator) bestehen fast nur Moleküle.  $\text{AlBr}_3$  u.  $\text{AlJ}_3$  zeigen im festen Zustande keine Andeutung von Leitfähigkeit.  $\text{AlCl}_3$  wurde durch Überleiten von HCl über Al dargestellt u. im  $\text{CO}_2$ -Strom in eine zweite Vorlage, von da in das Leitfähigkeitsgefäß, Schmelzgefäß u. Pyknometer übergetrieben. Da  $\text{AlCl}_3$  nur unter Druck schmilzt, wurde das Zu- u. Ableitungsrohr des mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Leitfähigkeitsgefäßes abgeschmolzen. Der Erstarrungspunkt ergab sich 188°; F. (bestimmt von Wein) 196° korr. Da bei dem langsamem Schmelzen für F. leicht zu hohe Werte gefunden werden, dürfte man mit der Angabe 190—195°, die mit den Leitfähigkeitsmessungen in Einklang steht, nicht fehlgehen. Zur Darst. des  $\text{AlBr}_3$  wurde Al unter  $\text{CO}_2$  in Br eingetragen (App. vgl. Abbildung im Original) u. über zwei Vorlagen in das Leitfähigkeitsgefäß dest.  $\text{AlJ}_3$  muß im Vakuum dest.

u. geschmolzen werden. Glas, das mit Al-Halogenid benetzt gewesen ist, verliert an Widerstandsfähigkeit in der Gebläseflamme, das beim Abschmelzen evakuierter Glasteile stört. Es wurde daher das erkaltete  $AlJ_3$  enthaltende Pyknometer mit  $CO_2$  gefüllt, vom App. abgeschmolzen, durch einen Hahnansatz mit Capillare evakuiert u. dieser abgeschmolzen.  $AlJ_3$  F.  $191^\circ$  korr., Kp.  $382^\circ$ . Der Inhalt des Pyknometers wurde im Paraffinbad geschmolzen, der Stand der Schmelze abgelesen, der Inhalt durch Zurückwägen der leeren Röhren ermittelt u. das Vol. durch Füllen aus geeichter Bürette bis zum abgelesenen Meniskus bestimmt. Für die *Ausdehnungskoeffizienten* berechneten sich die abgerundeten Werte:  $AlJ_3$ , 0,0008,  $AlBr_3$ , 0,001 u.  $AlCl_3$ , 0,002. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 39–53. 15/1. 1923. [28/9. 1922.] Hannover, Techn. Hochsch.) JUNG.

**A. Damiens**, *Allgemeines über die seltenen Erden*. Zusammenfassende Betrachtung über Charakter, V., Geschichte, Trennung u. analyt. Behandlung der seltenen Erden. (Bull. Sciences Pharmacol. 29. 449–58. Aug.-Sept. 1922.) MEYER.

**Friedrich Auerbach**, *Die Konstitution wässriger Chromsäurelösungen*. Die Annahme DHARS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 121. 99; C. 1922. III. 331) ist schon von ABEGG-AUERBACH (Handbuch der anorg. Chemie 4. 1., 2. Hälfte, 306) erörtert worden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 54. 15/1. 1923. [30/11. 1922.] Berlin.) JUNG.

**G. Grube**, *Über das chemische und elektrochemische Verhalten der bleisäuren Salze*. Nach Verss. von E. Fromm, G. Kröner, G. Motz u. F. Pfunder. Reines Na-Plumbat erhält man durch Elektrolyse starker (9–12 n.) NaOH zwischen Pb-Elektroden bei hoher Gleichstromdichte u. gleichzeitiger Überlagerung eines Wechselstromes von mindestens der doppelten Stärke. An der Anode scheidet sich dann ein weißes, schwach gelbstichiges Krystallpulver von der Formel  $Na_2PbO_3 \cdot 3H_2O$  ab. Ein zweites Verf. besteht in der Oxydation einer Alkaliplumbitlsg. in 8–12 n. Alkalilauge an einer glatten Pt-Anode, wobei die anod. Stromdichte 0,02 bis 0,03 Amp./qcm betragen soll. Dem K-Plumbat kommt die analoge Formel  $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$  zu. Das Normalpotential des Vorgangs:



wurde in 8,42 n. KOH zu  $\epsilon_h = +0,203$  bestimmt. Bei sinkendem Alkaligehalt der Lsg. verschiebt sich das Potential nach unedleren Werten. Das Normalpotential des Pb gegen K-Plumbitlsgg. wurde in 8,42 n. KOH zu  $\epsilon_h = -0,613$  Volt bestimmt; er ist ebenfalls stark von der Alkalikonz. des Elektrolyten abhängig. Aus beiden Messungen berechnet sich das Normalpotential des Pb gegen Alkaliplumbat-lsgg. zu  $\epsilon_h = -0,203$  Volt. Die Zus. der aus stark alkal. Alkaliplumbit- u. plumbat-lsgg. sich ausscheidenden Plumbo Plumbate hängt von der Alkalität des Elektrolyten ab. Ist diese  $< 4,9$  n., so entsteht  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$ , ist sie dagegen  $> 6,9$ , so fällt  $Pb_2O_4$ . Die Mennige ist also das  $Pb''$ -Salz der Orthobleisäure, u. in stark alkal. Plumbat-lsgg. sind neben den Anionen  $PbO_3''$  auch die Anionen  $PbO_4'''$  zugegen. Das Salz  $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$  läßt sich ohne Zers. vollständig entwässern; die  $3H_2O$  sind mithin als Krystallw. u. nicht als Konstitutionsw. anzusehen, so daß für die Annahme der Hexahydroxoplumbatsäure,  $H_1[Pb(OH)_6]$ , kein Grund vorliegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 28. 273–89. 1/6. [22/5.] 1922. Stuttgart, Techn. Hochschule.) BÖTTGER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**P. P. Ewald**, *Zu Rubens und Hertz Note: „Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption langwelliger Wärmestrahlen in einigen festen Isolatoren“*. Vfmacht auf diese Arbeit von RUBENS u. HERTZ (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1912. 256; C. 1912. I. 1357) aufmerksam, nach welcher das Absorptionsvermögen in einem Krystall linear mit der Temp. wächst, während es in einem Glas fast keine Temperaturabhängigkeit zeigt. In der Nähe des absol. Nullpunktes scheinen



Krystalle „absolut durchsichtig“ zu werden. Es besteht die Möglichkeit, in der Absorption der ultraroten Strahlung die Schwingungsvorgänge im Krystall nach Frequenzen u. Richtung im einzelnen zu verfolgen, um einen besseren Einblick in die Theorie der Wärmeleitfähigkeit zu bekommen. (Naturwissenschaften 10. 1057 bis 1058. 8/12. [28/10] 1922. Stuttgart.) BECKER.

John Parry, *Mineralien, die durch Bakterientätigkeit im Grubenwasser abge-schieden wurden*. In dem DE BEERS Bergwerk in Südafrika wurde in einer vertikalen eisernen Wasserleitungsröhre eine das Lumen der Röhre nahezu ausfüllende feste Ausscheidung gefunden, die auf der Außenseite grauweiß, im Innern zimtbraun war u. ebenso wie andere Ausscheidungen (z. B. auf dem W. von Tümpeln, auf Steinen von der Stollensohle, auf Holzbrettern u. Leitersprossen) zu etwa 90% aus  $\text{CaCO}_3$  u. zu 6% aus  $\text{MgCO}_3$  bestand, während das W., aus dem sie entstanden war, keine erheblichen Mengen dieser Salze enthält. Vf. konnte feststellen, daß die Ausscheidung an der Wand einer es enthaltenden verschlossenen Flasche, also ohne Verdampfung, stattfand, u. daß sie durch die Tätigkeit von Bakterien (Mikrokokken u. sehr kleine von einer Gallerthülle umgebene Bacillen) erfolgte. Es wird auf die Bedeutung dieser Mikroorganismen für die Gesteinsbildung hingewiesen. (Chem. News 125. 225—28. 20/10. 241—43 27/10. 257—60. 3/11. [7/7.\*] 1922. Kimberley.) BÖTTGER.

D. F. Hewett, *Carnotit in Südnevada*. Für Carnotit wird ein kanariengelbes Mineral gehalten, das während des Winters 1921—22 im Clark Co., Nev., bei Sloan, Sutor und Goodsprings entdeckt wurde. Das erste V., das tertiär oder älter ist, liegt an Kontakten mit Rhyolit, das zweite in drei Horizonten als Überzug im Sandstein unter dem unteren Permischen Kalkstein, das dritte ähnlich über diesem. Außer den Muttergesteinen ist *Manganoxyd* ständiger Begleiter, während *Kalkspat* u. *Cölestin* nur zuweilen mit dem Carnotit zusammen vorkommen. Die mkr. Krystalle sind nach E. G. LARSEN pseudohexagonale, opt. negative, stark doppelbrechende Platten. Das V. kommt als Ra-Quelle nicht in Betracht. (Engin. Mining Journ. Press 115. 232—35. 3/2. Washington, U. S. Geol. Surv.) PETERS.

H. S. J. Fries, *In Regen und Schnee gelöste Substanzen*. Vf. analysierte 41 Proben von Regen u. Schnee in Mount Vernon, 17 Meilen von der nächsten Fabrikstadt. Während der Beobachtungszeit fielen 17,46 inches Regen (einschließlich Schnee). Ein inch Regen auf 1 acre wurde mit 226000 Pfund angenommen u. in Pfunden 1,074 Nitrate, 0,083 Nitrite, 1,843 freies  $\text{NH}_3$ , 1,327 albuminoides  $\text{NH}_3$ , 0,6919 Sulfate (als  $\text{SO}_3$ ) u. 7,942 Chlor (als Chloride) für das acre gefunden. (Chem. News 126. 113. 23/2. 20/1. Mount Vernon [Jowa], CORNELL College.) BEH.

## D. Organische Chemie.

Max Trautz und Karl Winkler, *Die Reindarstellung des Propylens*. Vf. haben *Propylen* aus Propylalkohol oder besser Isopropylalkohol mit Graphittiegelm. als Katalysator (nach SABATIER-SENDERENS) dargestellt u. gereinigt (App. abgebildet).  $K_p_{750} = -47,8^\circ$ ,  $D_{-79} = 0,647$ ,  $n = 1,00102$  (gelbe He-Linie, 5876.) Die spezif. Voll. von Propylen-Trimethylengemischen verhalten sich bei  $-79^\circ$  innerhalb der Fehlergrenze von ca.  $7/100$  additiv. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 44—52. Juni. [18/3.] 1922. Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Robert S. Taylor und Leighton B. Smith, *Dampfdruck, Dichten und einige abgeleitete Konstanten des Äthers bei niedrigen Temperaturen*. Die DD. des Ä. wurden in dem Intervall  $-120$  bis  $+70^\circ$  pyknometr. u. unter Benutzung eines besonders konstruierten Kryostaten betimmt. Die beobachteten Werte lassen sich für Temp. ober- u. unterhalb  $0^\circ$  durch die Gleichungen:

$$\delta = 0,73629 - 0,0011138 t - 0,000001237 t^2,$$

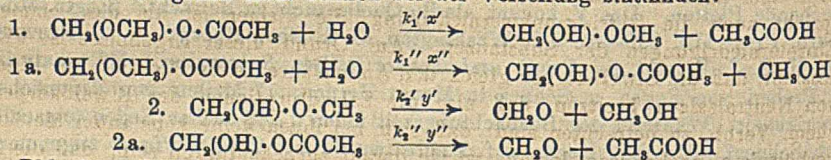
$$\text{bezw. } \delta = 0,73629 - 0,0011044 t - 0,0000004772 t^2$$

darstellen. Die Dampfdrucke wurden in dem Intervall  $-60$  bis  $+20^\circ$  gemessen. Ihre Werte können durch die Formel:

$$\log p = -(2168,599/T) + 13,882702 - 0,01814165 T + 0,00001718195 T^2$$

wiedergegeben werden, in der  $p$  den Druck in mm Hg u.  $T$  die absol. gezählte Temp. (Temp. des schmelzenden Eises =  $273,135^\circ$  absol.) bezeichnet. Die Gleichung schließt sich den Beobachtungen besonders gut bis aufwärts  $0^\circ$  an, während oberhalb  $0^\circ$  die beobachteten Werte etwas größer sind als die berechneten. Für das Intervall  $-60$  bis  $+20^\circ$  wird ferner die Verdampfungswärme u. aus ihr die Änderung der inneren Energie bei der Verdampfung berechnet. Ferner wird eine Gleichung aufgestellt, welche eine Beziehung zwischen dem spezif. Vol. des fl. Ä. u. der Änderung der inneren Energie beim Verdampfen zum Ausdruck bringt. Endlich leiten Vff. aus der Differenz der spezif. Wärme des gesätt. Dampfes u. des fl. Ä., die aus den latenten Wärmen berechnet werden kann, einige Werte der spezif. Wärme des Dampfes vom Ä. bei konstantem Druck ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2450-63. Nov. [1/8.] 1922. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) BÖTTGER.

Anton Skrabal und Maria Belavić, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Formaldehydmethylacetats*. Im Anschlusse an frühere Unterss. (vgl. SKRABAL u. SCHIFFERER, Ztschr. f. physik. Ch. 99. 290; C. 1922. I. 446) wird die Verseifungsgeschwindigkeit des *Formaldehydmethylacetats*,  $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ , untersucht. Bei  $25^\circ$  wurde gefunden  $k_s = 0,1426$ , bezogen auf die Konzentrationseinheit von HCl; bei alkal. Verseifung mit Borax wurde gefunden  $k_a = 68$ , bezogen auf  $[\text{OH}^-] = 1$ ; unter Benutzung von  $5,7\cdot 10^{-10}$  für die Dissoziationskonstante der Borsäure u.  $10^{-14}$  für das Ionenprod. des W. berechnet sich für das früher (l. c.) untersuchte *Methylendiacetat*  $k_a$  zu 952 statt 1100. Die Konstante der alkal. Verseifung der Alkylacetalacetale liegt also in der Mitte zwischen denen der Reinacetalale, die der sauren Verseifung ist bei den Mischacetalen wesentlich größer als bei den Reinacetalen. Folgende Rkk. können bei der Verseifung stattfinden:



Rkk. 1. u. 1a. sind Nebenwrkgg., 2. ist eine Folgewrkg. von 1. u. 2a. eine Folgewrkg. von 1a. — Mit Bezug auf die saure Verseifung des Mischacetalen kann man annehmen, daß  $k_s = k_1' + k_1'' = 0,143$  ist; würden die  $\text{CH}_3$ - u.  $\text{CH}_2\text{CO}$ -Gruppe in dem Mischacetal mit derselben Geschwindigkeit reagieren wie in den Reinacetalen, so müßte sein:

$k_1' = 0,5 \times 0,00805 = 0,004025$  und  $k_1'' = 0,5 \cdot 0,00153 = 0,000765$ , woraus  $k_s = 0,00479$  sich ergibt; da hierfür aber  $0,143$  gefunden wurde, müssen die beiden Gruppen einander beeinflussen, es muß also die Gleichung bestehen:  $k_s = 0,004025f + 0,000765g = 0,143$ , in der  $f$  u.  $g$  die Faktoren sind, die maßgebend für die gegenseitige Beeinflussung sein sollen. Wenn eine der Umsatzvariablen  $x'$  oder  $x''$  zu ermitteln wäre, so könnte man auch  $k_1'$ , bezw.  $k_1''$  ermitteln u. damit  $f$  u.  $g$ . Diese letzteren sind aber einstweilen nur abschätzbar. PALOMAA (Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A. 4. Nr. 2. [1913]) hat bei der sauren Verseifung von Formaldehydäthylacetat  $k_s' = 0,520$  gefunden, es würde also die Gleichung bestehen:  $k_s' = 0,004025f' + 0,00468g' = 0,520$ . Nimmt man nun an, daß die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{CH}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5$  auf  $\text{CH}_2\text{CO}$  dieselbe ist, so ist  $f = f'$  u.  $g = g'$ , u. demnach  $f = 17,23$  u.  $g = 96,3$  oder  $k_1' = 0,06934$  u.  $k_1'' = 0,07366$ , woraus  $k_s = 0,143$ ; es erfolgt demnach die Verseifung des Acetyls im Mischacetal 17 mal rascher als im Methylendiacetat, die des Methyls 96 mal

rascher als im Methylal. — Gegenüber der alkal. Verseifung der Reinacetale, die mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit erfolgt, ist die Geschwindigkeit der Methylverseifung bei den Mischacetalen ganz erheblich gestiegen, die des Acetyls nur unerheblich vermindert. — Mit Bezug auf die Frage nach der Esterverseifung, ob diese an der Stelle der Ätherbindung vor der anhydrid. Bindung angreift, kann man nach den Ergebnissen der Vf. sagen, daß der Angriff an beiden Stellen erfolgt. (Ztschr. f. physik. Ch. 103. 451—60. 15/1. 1923. [16/10. 1922.] Graz, Chem. Inst. d. Univ.)

HABERLAND.

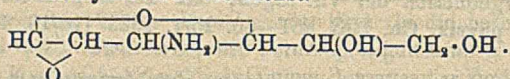
Paul Pfeiffer, *Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide*. Gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern hat Vf. gefunden, daß Aminosäuren u. Polypeptide mit Neutralsalzen durch Verdunstenlassen ihrer wss. Lsgg. wohlcharakterisierte Verbb. einheitlicher Zus. geben. Folgende Typen konnten festgestellt werden:  $\text{MeX}, 1 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}, 2 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}, 4 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}_2, 1 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}_2, 2 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}_2, 3 \text{ A}$ ;  $\text{MeX}_2, 4 \text{ A}$  u.  $\text{MeX}_3, 3 \text{ A}$ . Besonders wurden diese Verbb. festgestellt bei *Glykokoll*, *Alanin*, *Sarkosin* u. *Glykokollbetain*. Die Calciumsalze der höchsten Verbindungstypen, z. B.  $\text{CaJ}_2, 4 \text{ NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  krystallisieren ohne W., sind aber luftbeständig. Eine  $\text{NaCl}$ -Verb. des Glykokolls wurde nicht gefunden. Auch mit *Glycylglycin* u. *Diglycylglycin* wurden gut krystallisierende Additionsprodd. erhalten; z. B.  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  u.  $\text{LiJ}$  mit 1 Mol. *Glycylglycin*,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{CaBr}_2$  mit 2 Mol. *Glycylglycin*,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{CaBr}_2$  mit je 1 Mol. *Diglycylglycin*,  $\text{LiBr}$  mit 1 Mol. *Alanylglycin* u.  $\text{CaBr}_2$  mit 1 Mol. *Glycylsäureglycylglycin*. Wichtig ist die Feststellung, daß mit wachsender Zahl der Aminosäurekomponenten des Polypeptids die Zahl der Salzmoleküle keine Zunahme zeigt. Löslichkeitsverss., Best. des Mol.-Gew. u. Messung der opt. Aktivität der Lsgg. sprechen dafür, daß die Komplexionen auch in wss. Lsg. existieren. Die Salzverbb., die krystallisiert erhalten wurden, zeigten große Löslichkeit in W.; dieselbe Erscheinung kann bei nicht in festem Zustand faßbaren Verbb. eintreten, kann aber auch zu Aussalzung führen. Für das Vorhandensein von Additionsprodd. spricht auch die Gefrierpunktniedrigung, die kleiner ist als die Summe der Einzelerniedrigungen der Substanzen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist Vf. der Ansicht, daß die Eiweißkörper gleich den Aminosäuren Affinitätskräfte zur Bindung von Neutralsalzen besitzen, daß also die Salzadsorptionen der Eiweißkörper als chem. Verbb. zu betrachten sind; daß sich bei ihnen keine konstanten Molekularverhältnisse nachweisen lassen, würde darauf zurückzuführen sein, daß die Salzmoleküle sich nur an der Oberfläche der kolloidalen Eiweißpartikeln anlagern, in das Innere aber kaum eindringen können. Gemäß den Befunden des Vf. kann man vielleicht die Hauptsubstanz der Zähne u. Knochen als chem. Verb. zwischen Collagen u. Calciumphosphat + Carbonat ansehen. Auch in bezug auf den Färbeprozess von Wolle u. Baumwolle kann man vielleicht wichtige Schlüsse aus diesen Unterss. ziehen. In bezug auf die Konst. der erhaltenen Verbb. legen die von Vf. früher erörterten Dipolformeln der Aminosäuren (vgl. PFEIFFER u. HAEFELIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1769; C. 1922. III. 608) den Gedanken nahe, daß sie Doppelsalze sind, entstanden durch Anlagerung der Salzionen an die beiden Pole der Aminosäuren:  $\text{Me}^+ (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2^+) \text{X}^-$  oder  $\text{Me}^{++} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2^+ \text{X}^- \\ \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \cdot \text{NH}_2^+ \text{X}^- \end{array} \right.$

HABERLAND.

(Ztschr. f. angew. Ch. 36. 137—38. 7/3. [18/1.] Bonn)

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Epiglucosamin*. Bei Behandlung von *Triacetylmethylglucosid-2-chlor-* oder *-bromhydrin* (vgl. E. FISCHER, BERGMANN u. SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 509; C. 1920. I. 818) mit konz.  $\text{NH}_3$  resultiert nicht das Monoacetylderiv., sondern das *essigsäure Salz der Base*  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , F. 214° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -130^\circ$  in 2,5%ig.  $\text{HCl}$ , umwandelbar in das Chlorhydrat,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{HCl}$ , Nadeln,  $[\alpha]_D^{20} = -138^\circ$  in 2,5%ig.  $\text{HCl}$ . Die Schwierigkeit, den freien Zucker zu gewinnen, beruht nicht auf Schwierigkeit der Hydrolyse, sondern

darauf, daß er in Ggw. stärker konz. Mineralsäuren rasch in ein inneres Glucosid, *Anhydroepiglucosamin*, übergeht. Bei Anwendung von sehr verd. Säure erhält man ein Gleichgewicht mit ca. 60% des freien Zuckers, aus dem dessen *Phenylsazon*,  $C_{18}H_{28}O_5N_5$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -41^\circ$  in Gemisch von 4 Teilen Pyridin u. 6 Teilen 50%ig.  $CH_2O$ , erhalten werden konnte. Der Zucker muß danach die  $NH_2$ -Gruppe in 3-Stellung haben, die Anhydroverb. die Konst.



(Journ. Biol. Chem. 55. 221—27. Febr. 1923. [22/12. 1922.] ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

Emil Heuser, *Beiträge zur Kenntnis der Pentosane*. Vf. hatte (Journ. f. prakt. Ch. [2] 103. 70; C. 1922. I. 854) die Veröffentlichung von SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 48; C. 1922. I. 325) übersehen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 80. Juni. [20/4.] 1922. Darmstadt.) POSNER.

Eugen C. Bingham und William L. Hyden, *Nitrocellulosestudie*. Verss. mit Nitrocelluloseacetonslgg. in 3 verschiedenen Capillarviscosimetern ergaben, daß das Fließen eine lineare Funktion der Tension bzw. des Druckes ist, daß also auch sehr verd. Lsgg. von Nitrocellulose sich wie viele plast. Materialien verhalten. Bei  $43^\circ$  liegt ein deutlicher Übergangspunkt, wo vielleicht die seither kolloidale Lsg. den Charakter einer wahren Lsg. annimmt. Die Reibung wächst schnell mit der Konz., aber nicht linear, im Gegensatz zu Tonsuspensionen. Die Beweglichkeit von Nitrocellulosedispersionen ist charakterisiert durch eine außerordentliche Depression selbst durch kleine Gehalte an fester Substanz; sie wächst nicht ganz linear mit der Temp., was nur z. T. Folge des erhöhten Acetonfließvermögens ist, zum größeren Teil auf die Lsg. der Nitrocellulose im Aceton zurückgeht. (Journ. Franklin Inst. 194. 731—40. 1/12. 1922.) ZAHN.

Max Trautz und Karl Winkler, *Die Reindarstellung des Trimethylens*. Vf. haben *Trimethylen* (*Cyclopropan*) mit Hilfe eines im Original abgebildeten App., der zur Darst. u. gleichzeitigen Trennung leicht verdichtbarer Gase mit ähnlichen Kpp. allgemein anwendbar ist, auf 1—2% rein dargestellt. DD. 1,45—1,49. (App. beschrieben), D.  $-7^\circ$ , 0,720, Kp.<sub>760</sub>  $-34,5^\circ$ , F.  $-127^\circ$ ,  $n = 1,000977$  für He-Licht 5876 Å. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 37—43. Juni. [18/3.] 1922. Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Max Trautz und Karl Winkler, *Fragen der organischen Chemie*. I. *Die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen. Trimethylenisomerisation*. Vf. konnten die Isomerisation von *Trimethylen* zu *Propylen* bei  $600^\circ$  sowie die B. eines Polymeren (wahrscheinlich *Hexylen*) einwandfrei feststellen. Hierbei zeigte sich größere Beständigkeit des Propylens gegenüber Trimethylen. Die Trimethylen-Propylenisomerisation verläuft streng als Rk. I. Ordnung u. ist das erste Beispiel für den monomolekularen Reaktionsverlauf bei einer Gasisomerisation. Der Einfluß der Wand auf die Gasrk. kann durch Steigerung der Temp. u. Wahl des Gefäßmaterials u. der Gefäßform stark zurückgedrängt werden. Die Aktivierungswärme der Gasrk. berechnet sich für  $550-650^\circ$  im Mittel zu 63900 cal. Daraus ergibt sich die Grenze der spektralen Absorption u. photochem. Empfindlichkeit zu  $\leq 445 \mu\mu$ . Die chem. Stoßkonstante berechnet sich unter Annahme einer Aktivierungswärme von 63900, bezw. 62270 cal. zu  $\alpha = 1,00 \cdot 10^{14}$ , bezw.  $3,88 \cdot 10^{11}$ , stimmt also mit den für andere Gasrkk. gefundenen Werten überein. Der %ig. Betrag des weiteren Zerfalls von Trimethylen, bezw. Propylen in C,  $CH_4$  u.  $H_2$  bei höheren Temp. wurde durch Gasanalyse festgestellt. Die Gültigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitsisochore für Gasisomerisationen wurde an dem 1. Beispiel für Iso-

merisation überhaupt bewiesen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 53—79. Juni [18/3.] 1922. Heidelberg, Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

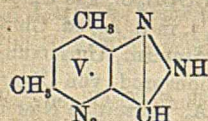
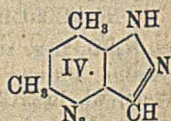
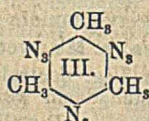
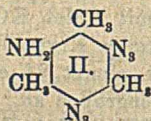
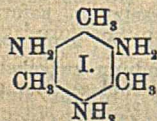
**Rudolf Andreasch**, *Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfonfettsäuren*. Von der vom Vf. früher (Monatshefte f. Chemie 1. 446) durch Oxydation des Thiohydantoin mit  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  erhaltenen *Carbamid-sulfonessigsäure*  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , werden einige Derivv. beschrieben. — Ba-Salz aus h. W. Pulver, u. Mk. vier- oder sechsseitige Platten. Die Darst. der freien Säure aus dem Ba-Salz +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelang nicht. — Auf Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  wurde als Zersetzungsprod. erhalten sulfonessigsäures Silber,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln; Eindunsten der angesäuerten Lsg. des Ba-Salzes führte zu einer kristallin. M., auscheinend ein Gemisch von Harnstoff + Sulfonessigsäure. — Cu-Salz, himmelblaue Nadeln, ll. in W., unl. in A. — Ammoniumsalz, rhomboidale Blättchen, ll. in k. u. h. W. B. analog dem K-Salz auch aus Chloracetylarnstoff +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; diese Art der Darst. ist der ursprünglichen aus Thiohydantoin vorzuziehen. — *Methylcarbamid-sulfonessigsäures Kalium*,  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ , durch Kochen von Chloracetylmethylarnstoff mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  in W. unter Zusatz von etwas A., Nadeln, sl. in W. mit 1 Mol. W. kristallisierend, das beim Erhitzen der Krystalle auf  $120\text{--}125^\circ$  unter Trübwerden der Krystalle entweicht. — *Chloracetyläthylarnstoff*, B. durch Erhitzen von Äthylarnstoff mit doppeltem Gewicht Chloracetylchlorid + etwas A., aus h. W. feine Nadelchen, F.  $138^\circ$ , fast unl. in k. W., ll. in sd. A. u. organ. Lösungsm., nicht in PAe. — *Äthylcarbamid-sulfonessigsäures Barium*, aus vorigem durch Umsetzen mit  $\text{K}_2\text{SO}_3$  u. Umwandlung des schwer isolierbaren K-Salzes mit Bariumacetat in das Ba-Salz, Nadeln. — *Phenylcarbamid-sulfonessigsäures Kalium*,  $\begin{matrix} \text{NH}_2\text{O}-\text{SO}_2 \\ | \\ \text{C}-\text{NH} \\ | \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2 \end{matrix}$  weiße Schüppchen, wl. in k. W., ll. in h. W. — *Guanidin-sulfonessigsäure*, von nebenstehender Konst., aus Chloracetylguanidin in A. mit 1 Mol. KOH versetzt u. sofort wes.  $\text{K}_2\text{SO}_3$ -Lsg. zugegeben, u. Mk. wetzsteinförmige Krystalle, aus h. W. sandiges kristallin. Pulver; da wss. Lsg. neutral reagiert, nimmt Vf. eine Bindung zwischen  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Guanidins u. der freien Sulfongruppe an, ohne F., bräunt sich bei  $230^\circ$ . — *Chloracetyldiphenylarnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CON}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCH}_2\text{Cl}$ , aus Chloracetylchlorid + Diphenylarnstoff, aus A. Täfelchen, unl. in W., l. in h. A., sd. Chlf., ll. in Aceton, swl. in Ä., unl. in PAe., F.  $180^\circ$  unter vorherigem Sintern. Umsetzung der Substanz mit Sulfiten gelang nicht. — Umsetzen des Reaktionsprod. von Chloracetylchlorid + Dicyandiamidinsulfat mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  ergab aus A. vierseitige Nadelchen, F.  $108^\circ$ , die ihrer Konst. nach vielleicht das *Ammoniumsalz einer Dicyandiamidinsulfonessigsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  darstellten; vielleicht ist die Verb. auch nur ein salzartiges Prod. von Sulfonessigsäure mit Dicyandiamidin + Ammoniak, da sie mit Lauge +  $\text{CuSO}_4$  die charakterist. Cu-Verb. des Dicyandiamidins abscheidet. — *Ammoniumsalz der Carbamid-sulfonisoaleriansäure*, durch Kochen von Bromural mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , Tafeln, ll. in k. u. h. W., unl. in A., aus der von anfangs sich abscheidenden Krystallen getrennten Mutterlauge erhalten; die zuerst sich abscheidenden Krystalle, F.  $198^\circ$ , stimmen annähernd auf *Isovalerylarnstoff*. (Monatshefte f. Chemie 43. 485—91. 10/2. 1923. [13/7. 1922.]) HABERLAND.

**Charles A. Kraus und Hermann F. Kurtz**, *Die Leitfähigkeit von Lösungen in Phenol bei  $50^\circ$* . Die Äquivalentleitfähigkeit ( $\Lambda$ ) der Lsgg. von  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  u. von NaJ in Phenol, einem Lösungsm. mit kleiner DE. (= 9,58 bei  $48^\circ$ ), wurde bei  $50^\circ$  gemessen. Die gefundenen Werte werden mit denjenigen verglichen, die sich nach der von KRAUS u. BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1315; C. 1913. II. 2078) aufgestellten Gleichung  $(C\gamma)^2/C(1-\gamma) = D(C\gamma)^m + K$  berechnen, wenn  $D = 0,70$ ,  $m = 1,28$ ,  $K = 2,25 \times 10^{-4}$  gesetzt wird u.  $C$  die Konz.,  $\gamma$  den durch den Quotienten  $\Lambda/\Lambda_0$  gegebenen Dissoziationsgrad bezeichnet, wobei sich gute Übereinstimmung ergibt (größte Abweichung 1%). Die  $\Lambda$ - $C$ -Kurve senkt sich mit wach-

sender Konz., geht durch ein Minimum u. steigt dann wieder. Die Lsgg. von NaJ zeigen auffallend kleine  $\Delta$ -Werte, die in dem Intervall  $1 \times 10^{-4}$  bis  $1,6 \times 10^{-3}$  n. gemessen wurden; die Dissoziation vom NaJ ist viel geringer als diejenige vom  $N(CH_3)_4J$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2463–68. Nov. [2.8.] 1922. Worcester [Massachusetts], Univ.)

BÖTTGER.

Gilbert T. Morgan und Glyn Rees Davies, *Die obere Grenze der Diazotierbarkeit in der Benzolreihe. Über Diazoderivate des Mesitylens.* Über den Grad der Diazotierbarkeit eines monocycl. Triamins ist nichts bekannt. Um darüber Kenntnis zu erlangen, haben Vf. ein Triamin gewählt, bei dem Nebenrkk. wie B. von Aminoazoverbb., Diazoaminen, Nitrosoderivv. oder cycl. Diazoaminen ausgeschlossen waren. Es durften demnach weder zwei  $NH_2$ -Gruppen benachbart noch bewegliche H-Atome in o oder p zu einer  $NH_2$ -Gruppe noch saure Substituenten vorhanden sein. Diese Bedingungen schienen im *Triaminomesitylen* (I.) vereinigt zu sein. Die Besetzung sämtlicher H-Atome des Bzl. ist außerdem kein ster. Hindernis für die Diazotierung, denn z. B. das völlig substituierte Nitrodiaminomesitylen wird leicht diazotiert. Trotzdem ergab sich, daß nur zwei  $NH_2$ -Gruppen in I. direkt diazotierbar sind. In dem aus der Bisdiazoverb. leicht erhältlichen *Bis-triazomesidin* (II.) ist nunmehr auch die dritte  $NH_2$ -Gruppe diazotierbar u. kann durch die Triazogruppe substituiert werden unter B. von *Tri-triazomesitylen* (III.). Letzteres ist formell ein Polymeres der HCN, hat aber im übrigen keine Beziehungen zu ihr. — Der Benzolring trägt demnach scheinbar nicht mehr als zwei Diazoniumgruppen. Vf. sind der Meinung, daß die Existenz der Diazoniumsalze mit dem ungesätt. Charakter des arom. Kerns zusammenhängt, der wohl für die Aufnahme zweier, nicht aber dreier Diazoniumgruppen hinreicht. — Im Verlauf der Arbeit wurden zahlreiche neue Mesitylenderivv. erhalten.



Versuche. Nach FITTIG (LIEBIGS Ann. 141. 134) dargestelltes Dinitromesitylen wird nach FLÜRSCHHEIM (Journ. Soc. Chem. Ind. 31. 66; E. P. 9250) reduziert. 5 g in 18 ccm sd. W. werden mit einer Lsg. von 6 g  $Na_2S$ ,  $9H_2O$  u. 0,8 g S in 15 ccm W. versetzt. Nach 5 Stdn. wird in W. gegossen, das *Nitromesidin* mit verd. HCl ausgezogen u. mit  $NH_3$  gefällt. F. 73°. — *Nitromesitylendiazoniumchloraurat*,  $C_9H_{10}O_2N_3ClAu = NO_2 \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot N_3 \cdot AuCl_4$ . Aus der Diazoniumlsg. von 2 g Nitromesidin in A., 2,4 ccm konz. HCl, 0,8 g  $NaNO_2$  mit konz.  $HAuCl_4$ -Lsg. Grünlichgelbes Prod., zl. in A. — *Nitromesitylendiazoniumdichromat*,  $C_9H_{11}O_9N_3Cr_2$ . Gelbe Substanz, wird am Licht braun, explodiert beim Erwärmen, zers. sich mit h. A. — *Triazonitromesitylen* (*Nitromesitylenazoimid*),  $C_9H_{10}O_2N_4 = NO_2 \cdot C_6H(CH_3)_3(N_3)$ . Aus obiger Diazoniumlsg. mit  $N_3Na$  bei 0°. Das Prod. wird mit Dampf dest. u. in Ä. aufgenommen, aus dem es mit  $1H_2O$  kristallisiert. Aus absol. Ä. kristallisiert es wasserfrei, F. 23°, meist l., zers. sich beim Erhitzen u. mit konz.  $H_2SO_4$ . — *Nitromesitylenazo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Rote Büschel oder Nadeln aus Bzl. + A., F. 168°. Wird von konz.  $H_2SO_4$  purpurrot gefärbt. — *Nitromesitylenazoacetessigsäureanilid*,  $C_{19}H_{20}O_4N_4 = NO_2 \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot N_3 \cdot C(C_6H_5)CONHC_2H_5$ . Gelbe Krystalle aus Bzl., A. oder Aceton, F. 171°.

Durch Red. von Dinitromesitylen mit Sn u. HCl in verd. A. (FITTIG) wird *Diaminomesitylen* dargestellt u. am besten durch Vakuumsublimation gereinigt. F. 90,5°. — *Triazomesitylenindazol*,  $C_9H_9N_5$  (IV. oder V.). 1 g Diamin in 5 ccm konz.  $H_2SO_4$  u. etwas Eis wird mit 2 g Bleikammerkrystallen u. weiterem Eis ver-

setzt. Dann wird in A. + Ä. zu gleichen Teilen gegossen, der Nd. in eisk. W. gel. u. 1 g  $N_3Na$  zugefügt. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 134–137°. — *Aminomesitylenazo-β-naphthol*,  $C_{10}H_{10}ON_3$ . Aus der Diazoniumlsg. von 2 g Diamin, 20 ccm 50%ig.  $H_2SO_4$ , 1 g  $NaNO_2$  mit alkal.  $\beta$ -Naphthollsg. Hochrote Nadeln aus Eg. oder Bzl. + PAe., F. 173°. — *Mesitylenbisdiazoniumchloraurat*,  $C_6H_10N_4Cl_2Au_2$ . Aus der mit überschüssigem  $NaNO_2$  erhaltenen gelben Bisdiazoniumlsg. Hellbraunes krystallin. Pulver, ll in A., Aceton. — *Mesitylenbisdiazoniumdichromat*,  $C_6H_{10}O_7N_4Cr_2$ . Gelbes krystallin. Pulver, dunkelt am Licht u. explodiert beim Reiben. — *Bistriazomesitylen (Mesitylenbisazoimid)*,  $C_9H_{10}N_6 = C_6H(CH_3)_3(N_3)_2$ . Zur eisk. Lsg. von 2 g Diamin in verd. A. werden nacheinander 3 g  $N_3Na$ , 10 ccm konz. HCl, 2 g  $NaNO_2$  in W., 3 g  $N_3Na$  gesetzt, nach 1 Stde. wird ausgeäthert, die äth. Lsg. mit Dampf dest., das Destillat wieder ausgeäthert u. verdunstet. Gelbes Öl von angenehmem Geruch, am Licht sich bräunend, nicht sehr explosiv. Wird durch Erhitzen sowie von  $H_2SO_4$  heftig zers.

*Nitrodiaminomesitylen*,  $C_9H_{10}O_2N_3$ , wird besser als nach FITTIG (l. c.) wie folgt erhalten: 5 g Diamin werden in 30 ccm konz.  $H_2SO_4$  gel. u. mit 2,5 ccm  $HNO_3$ , D. 1,42 + 2,5 ccm konz.  $H_2SO_4$  unter starker Kühlung versetzt, auf Eis gegossen u. mit  $NH_3$  neutralisiert. Erst aus Bzl. + PAe., dann aus Bzl. oder A. umkrystallisiert. Orangerote Platten, F. 184°. — *Nitroaminomesitylendiazoniumchloraurathydrochlorid*,  $C_9H_{12}O_2N_4Cl_2Au$ . 0,5 g Nitrodiamin in A. wird mit 0,18 g  $NaNO_2$  u. 0,8 ccm HCl diazotiert, die überschüssige  $HNO_2$  mit Harnstoff entfernt u.  $HAuCl_4$ -Lsg. zugefügt. Brauner Nd., wl. in A. — *Nitroaminomesitylenazo-β-naphthol*,  $C_{10}H_{10}O_2N_4$ . Braunes Prod. aus Bzl., F. 208–209°. — *Nitromesitylenbisazoresorcin*,  $C_{21}H_{10}O_6N_5$ . Diazotierung mit großem Überschuß von Nitrit, Entfernung der  $HNO_2$  mit Harnstoff, dann Kuppelung. Die  $NH_2$ -Gruppen werden demnach gleichzeitig diazotiert. Braune Nadeln aus Eg., welche nicht unter 290° schm. — *Triazonitromesitylen (Nitromesidinazoimid)*,  $C_9H_{11}O_2N_5 = C_6(CH_3)_3NO_2(NH_2)(N_3)$ . Aus Nitroaminomesitylendiazoniumchloridlsg. u.  $N_3Na$ . Hellgelbe Rosetten aus Bzl. + PAe., F. 83–84°, ll. in organ. Lösungsmitteln, wl. in HCl, läßt sich darin weiter diazotieren u. mit  $\beta$ -Naphthol zu einem braunen Azoderiv. kuppeln. — *Bistriazonitromesitylen*,  $C_9H_9O_2N_7$ . Zu 1 g Nitrodiamin in 10 ccm 25%ig.  $H_2SO_4$  werden nacheinander 0,7 g  $N_3Na$ , 1,5 g  $NaNO_2$ , 0,7 g  $N_3Na$  unter starker Kühlung gesetzt. Hellgelbe Nadeln aus PAe., F. 50°, zers. sich beim Erhitzen u. mit konz.  $H_2SO_4$ .

Wenn das Nitrodiamin nach WEIDEL u. WENZEL (Monatshefte f. Chemie 19. 250; C. 98. II. 539) mit Sn u. HCl in Eg. reduziert, das Erhitzen aber 3–4 Stdn. fortgesetzt wird, so resultiert *Diaminomesitol*. 1 g des letzteren, in k. verd. HCl nacheinander mit 0,75 g  $N_3Na$ , 1 g  $NaNO_2$ , 0,75 g  $N_3Na$  versetzt, liefert *Bistriazomesitol*,  $C_9H_{10}ON_6 = C_6(CH_3)_3(OH)(N_3)_2$ . Nadeln aus PAe., F. 67°, am Licht sich bräunend. Wird wie Diaminomesitol von  $FeCl_3$  tiefrot gefärbt, durch Säure wieder entfärbt. L. in Alkali. Von konz.  $H_2SO_4$  wird es zers. — *Triaminomesitylen* wird leicht erhalten, wenn 10 g Trinitromesitylen, 20 ccm Eg., 48 g Sn, 100 ccm HCl, D. 1,19, nicht länger als 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt werden. Isolierung über das Zinn doppelsalz u. das krystallisierte Trichlorhydrat. Aus Xylol gelbliche Nadeln, F. 118–119°, sehr oxydabel, verliert die  $NH_2$ -Gruppen leicht durch Hydrolyse. — *Aminomesitylenbisdiazoniumchloraurat*,  $C_9H_{11}N_6Cl_2Au_2$ . Hellbrauner, krystallin. Nd., wird am Licht dunkel, explodiert beim Erwärmen. Chlorhydrat,  $C_9H_{11}N_6Cl_2Au_2$ , entsteht, wenn mit überschüss. HCl diazotiert u. die freie  $HNO_2$  mit Harnstoff entfernt wird, als braunes krystallin. Prod. — *Bistriazomesidin*,  $C_9H_{11}N_7$ . 2 g Trichlorhydrat in W. + 5 ccm HCl, D. 1,16, werden nacheinander mit 1 g  $N_3Na$ , 1,5 g  $NaNO_2$ , 1 g  $N_3Na$  bei –5° versetzt. Nadeln aus PAe., F. 68°, zers. sich heftig beim Erhitzen u. mit konz.  $H_2SO_4$ , wl. in HCl, noch weiter diazotierbar. — *Tristriazomesitylen (Mesitylentrizazoimid)*,  $C_9H_9N_9 = C_6(CH_3)_3(N_3)_3$ . 2 g

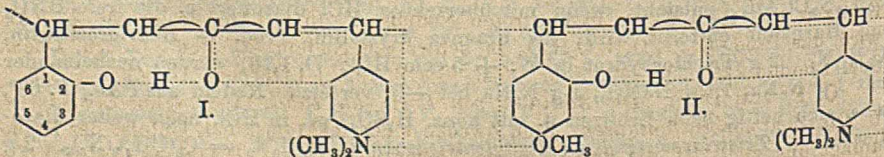
Trichlorhydrat in sehr wenig W. werden mit 10 ccm konz. HCl, 1,5 g  $N_3Na$ , 3,2 g  $NaNO_2$ , 1,5 g  $N_3Na$  bei  $-5^\circ$  versetzt, die erhaltenen Krystalle zweimal mit Dampf dest. Nadeln aus PAe, F.  $50^\circ$ , am Licht sich bräunend, zers. sich heftig mit konz.  $H_2SO_4$ . — In den Triazoverbb. wurde der H wie gewöhnlich, der C durch nasse Verbrennung bestimmt (vgl. MORGAN, Journ. Chem. Soc. London 85. 1004; C. 1904. II. 730). (Journ. Chem. Soc. London 123. 228–37. Febr. 1923. [13/12. 1922.] Birmingham, Univ.)

LINDENBAUM.

S. C. J. Olivier, *Notiz zur Chlorierung des Benzylchlorids*. Die Angabe von BEILSTEIN u. KÜHLBERG (LIEBIGS Ann. 146. 320), daß bei der Chlorierung von Benzylchlorid in Ggw. von J als Hauptprod. *p*-Chlorbenzylchlorid entsteht, das aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert, kann Vf. nicht bestätigen. Durch Verseifung des Reaktionsprod. zu den entsprechenden Alkoholen stellte Vf. fest, daß neben der *p*-Verb. große Mengen *o*-Chlorbenzylalkohol gebildet worden waren. Es ist sogar wahrscheinlich, daß das *o*-Deriv. in überwiegender Menge entsteht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 419–21. 15/6. [29/4.] 1922. Wageningen, Landw. Hochschule.)

OHLE.

Isidor Morris Heilbron und Abraham Bruce Whitworth, *Die Reaktionsfähigkeit doppelt konjugierter ungesättigter Ketone*. IV. Über die Wirkung der Substitution auf die Reaktionsfähigkeit des 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketons. (III. vgl. BUCK u. HEILBRON, Journ. Chem. Soc. London 121. 1095; C. 1922. III. 1340.) Die Reaktionsfähigkeit des 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketons (vgl. HEILBRON u. BUCK, Journ. Chem. Soc. London 119. 1500; C. 1922. I. 545) u. der Verlust derselben durch Methylierung der OH-Gruppe ist offenbar so zu erklären, daß sich die Restaffinitäten, im Sinne der Formel I. unter B. eines Ringsystems absättigen. Dadurch wird nach der PFEIFFERSCHEN Hypothese der ungesätt. Charakter des Carbonyl-C-Atoms erhöht u. infolgedessen Affinität an dem einen Ende des konjugierten Systems frei. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auffassung haben Vf. den Einfluß eines in den hydroxylierten Kern eingeführten Substituenten studiert. Hinsichtlich der Art des letzteren wurde festgestellt, daß mit steigender Negativität in der Reihenfolge  $OCH_3$ , Br,  $NO_2$  die Reaktionsfähigkeit vermindert wird, wenn die Substitution an derselben Stelle erfolgt. Die 5-Methoxyverb. unterscheidet sich kaum von dem ursprünglichen Keton, die 5-Bromverb. gibt mit Lösungsm. noch stabile Additionsprod., die 5-Nitroverb. nur noch sehr labile. Der Einfluß der Stellung des Substituenten wurde an der  $OCH_3$ -Gruppe untersucht. Während diese in 5 die Reaktionsfähigkeit kaum beeinflusst, setzt sie dieselbe in 3 auffallend stark herab. Die 4-Methoxyverb. ist völlig reaktionsunfähig, was nach Formel II. wohl zu verstehen ist, in der sämtliche Valenzkräfte neutralisiert sind (vgl. BORSCHKE, LIEBIGS Ann. 375. 145; C. 1910. II. 1055). — Es muß noch erwähnt werden, daß die für die Darst. der 3-Methoxyverb. notwendige primäre Kondensation des 3-Methoxysalicylaldehyds mit Aceton nicht das erwartete 3-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon, sondern ein um  $1 H_2O$  reicheres Prod. ergibt, aus dem sich das W. nicht abspalten läßt. Bei der nachfolgenden Kondensation mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd sowie bei der Benzoylierung wird allerdings das W. abgespalten, aber trotzdem muß die Verb. wohl als das durch Aldolbildung entstandene  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -3-methoxy-2-oxystyrylmethylketon,  $OH \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , ange-





sehen werden. Auch in diesem Fall ist der Einfluß der in o-Stellung zum OH befindlichen  $\text{OCH}_3$ -Gruppe offenbar.

Versuche. *5-Nitro-2-oxystyrylmethylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Aus 20 g 5-Nitrosalicylaldehyd in 200 ccm 2-n. NaOH u. 40 g Aceton. Nach 3 Tagen wird mit verd. Essigsäure gefällt. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 227°, zl. in Aceton, Essigäther, swl. in A, Chlf., Ä. — *4'-Dimethylamino-5-nitro-2-oxystyrylketon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Aus gleichen Mol. der vorigen Verb. u. p-Dimethylaminobenzaldehyd mit 3 Mol. 40%ig. NaOH in alkoh. Lsg. (3 Tage bei Zimmertemp). Aus A. u. wenig Eg., dann aus absol. A. werden rote Nadeln (+ 1 Mol. A.), F. 238°, erhalten. Der A. wird schon bei Zimmertemp., schneller in der Wärme, ausgetrieben. Das Keton läßt sich auch aus 5-Nitrosalicylaldehyd u. p-Dimethylaminostyrylmethylketon darstellen. — *5-Brom-2-oxystyrylmethylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ . Aus 5-Bromsalicylaldehyd u. Aceton. Hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 154–155°. — *4'-Dimethylamino-5-brom-2-oxystyrylketon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr}$ . Aus den Komponenten in 10%ig. NaOH. Die nach 2 Tagen ausgeschiedene ziegelrote Na-Verb. krystallisiert aus A. als filzartige M., die Hauptmenge des Ketons wird durch Eingießen der Mutterlauge in eisk. W. als dunkelroter krystallin. Nd. erhalten. Aus seinen Verb. mit Lösungsm. wird das Keton durch Erhitzen in orangefarbenen Krystallen, F. 194°, zurückgewonnen. Additionsprod.: mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , hochrote, violett schimmernde Nadeln; mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ , rote Nadeln; mit  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , orangefarbene Nadeln; mit  $\text{CHCl}_3$ , grüne Platten; mit  $\frac{1}{2}$   $\text{CHCl}_3$ , gelbe filzige Krystalle. — *3-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon + H\_2O* oder  *$\beta$ -Oxy- $\beta$ -3-methoxy-2-oxypheyläthylmethylketon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . 20 g m-Methoxysalicylaldehyd u. 32 g Aceton in 240 ccm 2,5%ig. NaOH werden allmählich mit 60 ccm 10%ig. NaOH u. dann mit 600 ccm W. versetzt. Nach 2 Tagen wird auf 21 verd. u. mit HCl gefällt. Gelbe Platten aus Bzl., F. 83°. Weder mit Essigsäureanhydrid noch  $\text{P}_2\text{O}_5$  in sd. Bzl. läßt sich W. abspalten. Gibt mit Benzoylchlorid u. Pyridin in Ä. die *Mono-benzoylverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , sternförmige Krystalle aus Ä. + Lg., F. 120°. — *4'-Dimethylamino-3-methoxy-2-oxystyrylketon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Aus den Komponenten in 10%ig. NaOH + A. (50°, 2 Tage). Rote Nadeln aus A. u. wenig Eg., dann aus absol. A., F. 151°. Diese liefern aus Bzl. violette Nadeln, F. 165°, wahrscheinlich ein Additionsprod., geht an der Luft bald wieder in die roten Nadeln über. Beide Modifikationen geben aus Chlf. ein Gemisch grüner u. orangefarbener Nadeln, die schnell Chlf. verlieren unter B. der bei 165° schm. Form. Letztere gibt aus A. wieder die bei 151° schm. Modifikation. — *4-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Analog aus 4-Methoxysalicylaldehyd (dargestellt nach OTT u. NAUEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 920; C. 1922. I. 1183). Hellgelbe Krystalle aus Bzl., F. 131°, ll. in A., Aceton, Chlf., wl. in Bzl., unl. in PAe. — *4'-Dimethylamino-4-methoxy-2-oxystyrylketon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Purpurrote Krystalle aus A., F. 183° (Zers.). Bildet keinerlei Additionsprod. — *5-Methoxy-2-oxystyrylmethylketon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Aus 5-Methoxysalicylaldehyd. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 122°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl. Wird von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefrot gefärbt. — *4'-Dimethylamino-5-methoxy-2-oxystyrylketon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Das Rohprod. der Darst. aus den Komponenten in verd. alkoh. NaOH gibt aus A. das Additionsprod. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}$ , hellrote Platten, F. 110°. Dieses geht, 2 Stdn. mit Bzl. gekocht, über in  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\frac{1}{2}$   $\text{C}_6\text{H}_6$ , grünlich purpurrote Blättchen, F. 120°. Letzteres liefert beim Erhitzen das freie Keton in hochroten Nadeln, F. 151°. Aus Essigester + PAe. wird das Prod.  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  in schwarzen Nadeln erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 123. 238–45. Febr. 1923. [21/12. 1922.] Liverpool, Univ.) LB.

C. F. van Duin, *Die Addition von Brom an substituierte trans-Zimtsäuren. I. Die Zimtonosulfonsäuren.* Zum Zwecke einer reaktionskinet. Unters. der Bromanlagerung stellt Vf. die drei isomeren Zimtsulfonsäuren,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot$

CH=CHCOOH, dar, von denen die m- u. p-Verbb. bereits bekannt sind. Bei der Behandlung von Zimtsäure mit rauchender  $H_2SO_4$  (17,5%  $SO_3$ ) unterhalb  $50^\circ$  entstehen die p- u. o-Sulfonsäure. Beim Eingießen in W. krystallisiert das p-Deriv.; die o-Säure wird aus dem Filtrat als Barytsalz abgeschieden. — Das saure Na-Salz der p-Zimtsulfonsäure.  $C_6H_7O_5SNa + 2H_2O$ , aus W. Nadeln. Das saure Ba-Salz,  $(C_6H_7O_5S)_2Ba + 3,5H_2O$ , aus W. Nadeln. Anilinsalz; Krystalle vom F.  $255^\circ$  (korr.). Dibrom-p-hydrozimtsaures Na,  $C_6H_4(SO_3Na)CHBr \cdot CHBr \cdot COOH + 3H_2O$ , Nadeln oder derbe, harte Krystalle, gibt mit  $AgNO_3$  Nd. von  $AgBr$ , mit KJ Abscheidung von J. — Das saure Ba-Salz der o-Zimtsulfonsäure,  $(C_6H_7O_5S)_2Ba + 1,5H_2O$ , mikrokristallin. Pulver. Das saure Na-Salz,  $C_6H_7O_5SNa + H_2O$ , kleine Tafeln. Das Anilinsalz krystallisiert aus W. in silberglänzenden, elast. Blättchen vom F.  $250^\circ$  (korr.) unter Zers. Alle Salze der o-Säure sind leichter l. als die der p-Verb. Bei der Oxydation liefert die erstere o-Sulfobenzoesäure vom F.  $78-79^\circ$ . — Das saure Na-Salz der m-Zimtsulfonsäure,  $C_6H_7O_5SNa + 1,5H_2O$ , harte Nadeln, das saure Ba-Salz, Krystalle mit  $\frac{1}{2}H_2O$ ; Anilinsalz; aus W. harte Plättchen vom F.  $249^\circ$  unter Zers. Dibrom-m-hydrozimtsulfonsäure. Ihr saures Na-Salz,  $C_6H_4(SO_3Na)CHBr \cdot CHBr \cdot COOH + 3H_2O$ , harte Krystalle, reagiert sauer gegen Kongo u. verhält sich gegen  $AgNO_3$  u. KJ wie das p-Isomere. — Das von WALLACH u. WÜSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 150) angegebene Verf. zur Herst. von m-Sulfobenzaldehyd wird verbessert: 20 ccm Benzaldehyd tropfenweise in 100 g rauchende  $H_2SO_4$  (32%  $SO_3$ ) ohne zu kühlen. Temp. steigt auf  $65^\circ$ . Zum Schluß 10 Minuten auf Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung wie üblich. Ausbeute 60–70% der Theorie. — Bei der Dibrom-p-hydrozimtsulfonsäure wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Br-Abspaltung durch KJ untersucht. Sie kann mathemat. als trimolekulare Rk. behandelt werden u. hängt in hohem Grade von der Ionenart ab, die in der Lsg. vorliegt. Bei Verwendung von  $\frac{1}{40}$ -mol. Lsgg. u. 2-n. KJ-Lsg. fand Vf. bei  $25^\circ$  für das Ion  $C_6H_4CHBr \cdot CHBr \cdot COO'SO_3'$  bezw.  $C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOHSO_3'$  0,000778 bezw. 0,00323 K (trimol.). Auch bei der Bromaddition an die Zimtsulfonsäuren macht sich der Einfluß der Ionenart stark geltend. Der Einfluß der Stellung der  $SO_3H$ -Gruppe tritt demgegenüber stark zurück. Die Rk. kann als bimolekular aufgefaßt werden. Die Messungen wurden bei  $0^\circ$  u. bei künstlichem, schwach gelben Licht ausgeführt.

Für das saure Na-Salz der o-, m-, p-Zimtsulfonsäure beträgt K (bimolekular): 56 bezw. 71 bezw. 49,5.

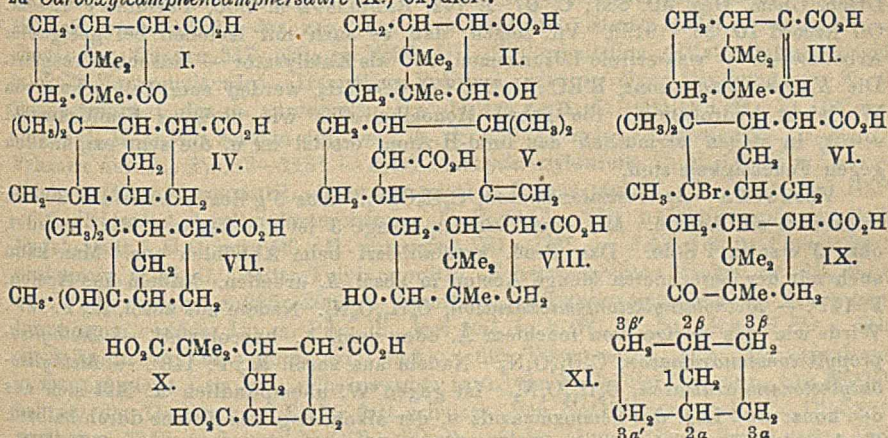
Für das neutrale Na-Salz der o-, m-, p-Zimtsulfonsäure beträgt K (bimolekular): 136,3 bezw. 241,2 bezw. 109,6.

Die Konz. der Salze bewegte sich zwischen den Grenzen  $\frac{13}{800} - \frac{15}{800}$ -mol. Bei diffusem Tageslicht betrug für das saure Na-Salz der p-Säure  $K = 48,5$ , also nicht wesentlich verschieden vom obigen Werte. Durch Zusatz von HCl wird die Reaktionsgeschwindigkeit wohl geändert, aber unabhängig von der Menge der HCl. Die Hemmung ist also nicht auf eine bremsende Wrkg. der  $H^+$  zurückzuführen. Für die p-Säure betrug K unter diesen Bedingungen ca. 29. Bei Verwendung von HBr statt HCl:  $K = 10,6$ . Die Verzögerung scheint also auf der B. von  $Br_3^-$ -Ionen zu beruhen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 402–18. 15/6. [22/4.] 1922. Utrecht, Lab. VAN'T HOFF; St. Andrews [Schotland].)

OHLE.

J. Bredt, Über Camphenepi-sec-carbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylenepi-carbonsäure und ihre Umwandlung in sec- $\beta$ -Hydroxycamphanepicarbonsäure und  $\delta$ -Hydroxycamphanepicarbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure). Schon früher (BREDT u. SANDKUHL, LIEBIGS Ann. 366. 36. 47; C. 1909. II. 436) wurde die B. von 2 Camphen-carbonsäuren (IV. u. V.) durch intramolekulare Atomverschiebungen aus Bornylen-carbonsäure (III.) als wahrscheinlich vorausgesagt, deren eine, die Camphenmeso-sec-carbonsäure (V.), schon damals in Form des isomeren Lactons

erhalten wurde. Nunmehr konnte auch die isomere *Camphenepi-sec.-carbonsäure* (IV.) gewonnen werden. Das aus Bornylencarbonsäure (III.) mit konz. wss. HBr erhaltene Hydrobromid, F. 157°, muß die Konst. VI., u. die daraus mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entstehende Oxysäure, F. 176°, die Konst. VII. besitzen. Die semicycl. Natur der daraus entstehenden Camphencarbonsäure (IV.) wird durch das Verh. gegen Mercuriacetat bewiesen. Mit Eg. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert diese Camphencarbonsäure die Acetate zweier Oxysäuren, die sich durch fraktionierte Dest., bezw. Krystallisation trennen ließen; das eine (F. 116°, ll. in Lg.) ist das Acetat der gegen KMnO<sub>4</sub> beständigen *d + l-Isoborneol-o-carbonsäure* (II.), das andere (F. 159°, wl. in Lg.) dasjenige der *Borneol-p-carbonsäure* (VIII.), die mit KMnO<sub>4</sub> die Ketosäure IX. ergibt. Ersteres Acetat liefert bei der trockenen Dest. *d + l-Bornylencarbonsäure* (III.), letzteres das *δ-Lacton* der Säure VIII. Die feste Camphencarbonsäure (IV.) wird durch KMnO<sub>4</sub> zu *Carboxylcamphencamphersäure* (X.) oxydiert.



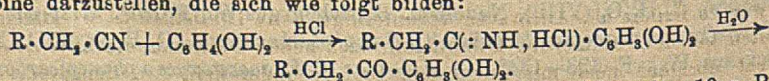
Versuche. (Mitarbeitet von Louis Schumann u. Slegmund Manz.) *Camphocarbonsäure* (I), aus Campher, Na-Amid u. CO<sub>2</sub>, F. 122—124°. Liefert durch elektrolyt. Red. in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. *Borneol-o-carbonsäure* (*sec.-β-Hydroxycamphanepicarbonsäure*). Gemisch stereoisomerer Säuren. — *Tert. Hydrobromid der Camphanepi-sec.-carbonsäure* (*δ-Bromisocamphanepicarbonsäure*), F. 157° (VI.) (früher unter Vorbehalt als *α-Bromhydrobornylencarbonsäure* bezeichnet). — Gibt mit Alkali die *tert. Oxysäure* VII., F. 176°. — *Feste Camphencarbonsäure* (*Camphenepi-sec.-carbonsäure*), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (IV.). Am besten aus dem Hydrobromid mit Chinolin. Kp.<sub>13-14</sub> 156 bis 157°, Kp.<sub>4</sub> 132—133°, Kp.<sub>1</sub> 114°. Erstarrt wachstartig. Platten aus Aceton oder verd. A., F. 76—77°. Mit Wasserdampf flüchtig. — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Ag, unl. in W. — *NH<sub>4</sub>-Salz*. Blättchen aus Ä., ll. in W., nicht hygroskop. — *Anhydrid* der festen Camphencarbonsäure, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Fl., Kp.<sub>19-15</sub> 205—206°. — *Äthylester* der festen Camphencarbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 121—126°, Kp.<sub>23</sub> 128—130°, [α]<sub>D</sub> = +4,04, D.<sub>17,5</sub> 0,9890, n<sub>D</sub> = 1,47551. EΣ für α = +0,14, für γ-α = +4°/10. — *Hg-Acetatadditionsprod.* der festen Camphencarbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Hg. Gelbstichiges Pulver, unl. in W. u. A. — *Carboxylcamphencamphersäure*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (X.), Krystallwarzen aus W., F. 234—236°. — C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Ag<sub>3</sub>, Nd. — *Acetyl-δ-hydroxycamphanepicarbonsäure* (*Acetylborneol-p-carbonsäure*), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (analog VIII.). Tafeln aus Ä., F. 159°, Blättchen aus verd. Eg. — *δ-Hydroxycamphanepicarbonsäure* (*p-Borneol-carbonsäure*), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (VIII.), Nadeln u. Blättchen aus W., F. 181°. Gibt mit alkal. KMnO<sub>4</sub> *δ-Oxocamphanepicarbonsäure* (*p-Camphocarbonsäure*), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (IX.), Nadelbüschel aus W., F. 133—134°. — *d + l-sec.-β-Endoacetoxycamphanepicarbonsäure* (*d + l-Acetylisoborneol-o-carbonsäure*), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (analog II.), Prismen aus Lg. F. 116°.

— *d* + *l*-sec.- $\beta$ -Endohydroxycamphanepicarbonsäure (*d* + *l*-Isorneol-*o*-carbonsäure),  $C_{11}H_{18}O_8$  (II). Blättchen aus W., F. 172°. Liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  inaktive Camphersäure, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der *d* + *l*-Borneylencarbonsäure. — *Lacton der p*-Borneolcarbonsäure, Nadeln aus Ä., F. 184—187°. — Zum Schluß macht Vf. Vorschläge zur Nomenklatur von Carbonsäuren der Camphan-, Borneylen-, Camphen- u. Borneolreihe. Der Grundstoff *p*-Mesomethylen-*B*-hexan wird nach Formel XI. beziffert. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 1 bis 27. Juni 1922. [2/2. 1921.] Aachen, Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Forsyth James Wilson und Eric Charles Pickering, *Derivate des Semioxamazids*. I. Über *Ketonsemioxamazone*. Vom *Semioxamazid*,  $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ , sind zahlreiche Aldehyd-, aber wenige Ketonderiv. dargestellt worden, u. es steht daher in dem Rufe, mit Ketonen schwer zu reagieren (vgl. KERP u. UNGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 585; C. 97. I. 742, RADCLIFFE u. LOO, Perfumery Essent. Oil Record 10. 39. [1919]). Vf. zeigen, daß es auch mit Ketonen bei geeigneter Arbeitsweise — wasserfreie Lösungsm., Jod als Katalysator — unschwer reagiert. Die *Ketonsemioxamazone*,  $R'RC : N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ , werden zum Teil schon von W. leicht hydrolysiert. Sie geben Monoalkalisalze wie übriges Semioxamazid selbst, in denen vermutlich das Imid-H-Atom ersetzt ist u. die sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit sind.

Versuche. *Acetonsemioxamazon*,  $C_8H_{10}O_2N_3$ . Aus 5 g Semioxamazid u. 30 ccm trockenem sd. Aceton. Mit einer kleinen Menge J ist die Rk. in 3 Min. beendet, ohne J erst in 1 Stde. Das Prod. krystallisiert beim Abkühlen aus. Man kann auch mit der berechneten Menge Aceton in absol. A. arbeiten. Nadeln aus Aceton, F. 147°. — *Methyläthylketonsemioxamazon*,  $C_8H_{11}O_2N_3$ . Nadeln aus absol. A., F. 127°. Wird wie das vorige von feuchtem Ä. oder verd. A. hydrolysiert. — *Methylisobutylketonsemioxamazon*,  $C_7H_{11}O_2N_3$ . Nadeln aus absol. A., F. 143°. — *Methylisobutylketonsemioxamazon*,  $C_8H_{11}O_2N_3$ . Ist gegen W. unempfindlich u. läßt sich aus der konz. wss. Lsg. des Semioxamazids u. der alkoh. Lsg. des Ketons durch halbst. Kochen darstellen. Nadeln aus A., F. 133°. — *Mesityloxydsemioxamazon*,  $C_8H_{11}O_2N_3$ . Wird wie das vorige oder in absol. A. erhalten. Platten aus A., F. 163—164°. — *Acetophenonsemioxamazon*,  $C_{11}H_{11}O_2N_3$ . Bei Ggw. von J in 5 Min. Ist schon von oben genannten Autoren erhalten worden. — *Benzylacetone semioxamazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ . Nadeln aus A., F. 125°. — *Styrylmethylketonsemioxamazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_3$ . F. 220 bis 221° (RADCLIFFE u. LOO fanden 211—212°). Wird am Licht gelb. — *Phenyl-p-tolylketonsemioxamazon*,  $C_{16}H_{15}O_2N_3$ . Prismen aus A., F. 197°. — Die Alkalisalze werden mit 1 Mol.  $C_2H_5ONa$  oder KOH in sd. absol. A. erhalten. Zunächst bildet sich eine gelbe Lsg., aus der sich das Salz meist freiwillig ausscheidet, andernfalls wird in viel Ä. gegossen u. der Nd. mit absol. A. gewaschen. Die Salze sind farblos, nur das des Styrylmethylketonsemioxamazons ist hellgelb. Sämtliche Salze werden von W. zers. (Journ. Chem. Soc. London 123. 394—97. Febr. 1923. [28/12. 1922.] Glasgow, Royal Techn. Coll.) LINDENBAUM.

Ernest Chapman und Henry Stephen, *Über Di- und Trioxydesoxybenzoin*. *Oxydesoxybenzoin* des Typus  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) sind von der Phenyllessigsäure bezw. ihrem Chlorid aus nach den bekannten Methoden von NENCKI-SIEBER bezw. FRIEDEL-CRAFTS erhalten worden. Vf. haben die Methode von HOESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598) benutzt, um vom Phenylacetnitril u. seinen Kernsubstitutionsprodd. aus einige Di- u. Trioxydesoxybenzoin darzustellen, die sich wie folgt bilden:



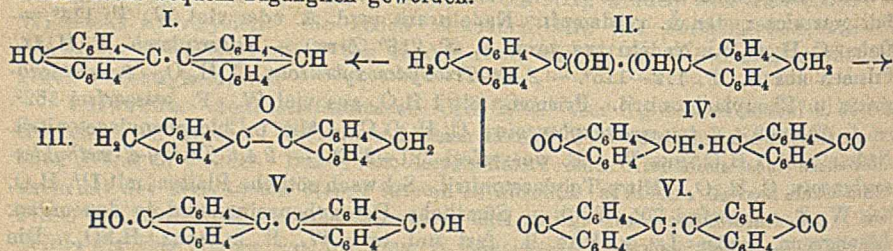
Versuche. *2,4-Dioxydesoxybenzoin*,  $C_{14}H_{13}O_3$ . 10 g Resorcin, 10 g Phenyl-

acetonitril, 4 g  $ZnCl_2$  in 60 ccm Ä. werden 2 Stdn. mit trockenem HCl behandelt. Am anderen Tag werden 80 ccm 5-n. HCl zugefügt, mit Ä. extrahiert. Die wss. Lsg. wird erhitzt, das abgeschiedene Öl aus viel W. umkrystallisiert. Platten, F. 115° (vgl. BÜLOW u. GROTHOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1527; C. 1902. I. 1209, sowie FINZI, Monatshefte f. Chemie 26. 1125; C. 1905. II. 1181, dessen F. 104° offenbar unrichtig ist). — Oxim,  $C_{14}H_{13}O_3N$ . Hellbraune Krystalle aus verd. A., F. ca. 230° (Zers.), abweichend von FINZI. — Diacetylverb.,  $C_{18}H_{18}O_5$ . Prismen, F. 136°. (FINZI, der F. 107° angibt, hat wahrscheinlich das Monoacetylprod. in Händen gehabt.) — 4'-Chlor-2,4-dioxydesoxybenzoin,  $C_{14}H_{11}O_3Cl$ . Analog mit p-Chlorphenylacetonitril (dargestellt nach v. WALTHER u. HIRSCHBERG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 377; C. 1903. I. 1356). Hellbraune Krystalle, F. 153—154°. — Oxim,  $C_{14}H_{11}O_3NCl$ . Nadeln aus verd. A., F. 235—236° (Zers.). — Diacetylverb.,  $C_{18}H_{15}O_5Cl$ . Prismen aus A., F. 145°. — 2,4-Dioxy-4'-methyl-desoxybenzoin,  $C_{15}H_{14}O_3$ . Mit p-Tolylacetonitril, das aus dem nach STEPHEN, SHORT u. GLADDING (Journ. Chem. Soc. London 117. 522; C. 1920. III. 449) erhaltenen p-Methylbenzylchlorid u. KCN dargestellt wird. Das ölige Rohprod. wird in einer Mischung von Ä. u. Bzl. getrocknet, der Ä. verdampft. Nadeln aus verd. A. oder viel W., F. 114°. — Oxim,  $C_{15}H_{16}O_3N$ . Nadeln aus verd. A., F. 218° (Zers.). — Diacetylverb.,  $C_{19}H_{18}O_5$ . Prismen aus A., F. 112—113°. — 2,4,6-Trioxydesoxybenzoin,  $C_{14}H_{12}O_4$ . Aus Phloroglucin u. Phenylacetonitril. Prismen, mit 1  $H_2O$ , aus viel W. F. wasserfrei 162°. — 4'-Chlor-2,4,6-trioxydesoxybenzoin,  $C_{14}H_{11}O_4Cl$ . Mit p-Chlorphenylacetonitril. Nadeln, mit 1  $H_2O$ , aus W. F. wasserfrei 221—222°. — 2,4,6-Trioxy-4'-methyl-desoxybenzoin,  $C_{15}H_{14}O_4$ . Mit p-Tolylacetonitril. Schwach rötliche Platten, mit  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$ , aus W. F. wasserfrei 205—206°. — Sämtliche Desoxybenzoine sind in den organ. Lösungsm. außer Lg. u. PAe. ll., fast unl. in k. W., ll. in konz.  $H_2SO_4$ . Die alkal. Lsgg. der Dioxyverbb. sind farblos, der Trioxyverbb. gelb. Sie reduzieren h. FEHLINGSche Lsg. Sie selbst werden in A. von  $FeCl_3$  tief rotbraun, von NaOCl hellrot, die Oxime von  $FeCl_3$  fast schwarz, von NaOCl purpurrot, die Diacetylverbb. von  $FeCl_3$  nicht, von NaOCl goldgelb gefärbt. (Journ. Chem. Soc. London 123. 404—9. Febr. 1923. [6/12. 1922.] Manchester, Univ.)

LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett und Marcus Aurelius Matthews, *Untersuchungen in der Anthracenreihe*. IV. (III. vgl. BARNETT, COOK u. GRAINGER, Journ. Chem. Soc. London 121. 2059; C. 1923. I. 756.) Weder nach LIEBERMANN u. GIMBEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1854) noch nach ECKERT u. HOFMANN (Monatshefte f. Chemie 36. 497; C. 1915. II. 469) haben Vf. durch Red. von Anthrachinon nennenswerte Mengen von Dianthranyl (I.) erhalten, wohl aber leicht durch Red. von Anthron mit Zn u. HCl in Eg. neben  $\alpha$ -Anthrapinakolin (III.), wobei als Zwischenprod. das Pinakon II. anzunehmen ist, welches nach zwei Richtungen W. abspaltet. Bei längerer Reaktionsdauer entsteht I. ausschließlich, da (III.) für sich durch HCl leicht in I. übergeführt werden kann. III. gibt keine Acylderiv., seine Formel dürfte also korrekt sein. Es fluoresciert stark, u. es schien wünschenswert, zu untersuchen, ob diese Eigenschaft beibehalten wird, wenn das Molekül kein labiles H-Atom enthält. Das aus Dibenzylanthron dargestellte Tetrabenzyl- $\alpha$ -anthrapinakolin fluoresciert nun ebenfalls, so daß offenbar der Äthylenoxydring die Ursache dieser Erscheinung ist, vielleicht in Verbindung mit der Ggw. der beiden spirocycl. gebundenen C-Atome. — Das Dianthranyl dürfte vordem in reiner Form noch nicht erhalten worden sein, denn es wird als eine gelbe Substanz vom F. 300° beschrieben, während es rein weiß ist u. noch nicht bei 360° schm. Wahrscheinlich war es immer mit Anthracen verunreinigt, denn LIEBERMANN u. GIMBEL (l. c.) erhielten bei der Bromierung Dibromanthracen neben Dibromdianthranyl. Letzteres entsteht übrigens auch mit nur 1 Mol.  $Br_2$ , I. bildet kein Additionsprod., wie es zu erwarten wäre, wenn die Brückenbindungen wie Doppelbindungen fungierten,

da sie in diesem Fall ein konjugiertes System vorstellen würden. — Durch Red. des *Dianthrone* (IV.) wollen ECKERT u. HOFMANN (l. c.) ein Tetrahydrodianthranol erhalten haben, das durch Verlust von W. in I. übergehen soll. Vff. zeigen, daß diese Verb. nichts weiter ist als Anthron u. natürlich nicht unter Wasserabspaltung in I. übergeht. Die Red. von IV. unter Erhaltung der CO-Gruppen u. Trennung der beiden Anthracenkomplexe ist bei der sonstigen großen Stabilität u. Bildungstendenz von IV. bemerkenswert, aber es ist nicht neu, daß das Dianthranlyring-system unter gewissen Bedingungen labil wird. — Die Enolisierung von IV. zu *Dianthranol* (V.) vollzieht sich zwar nicht so leicht wie die von Anthron zu Anthranol, wird aber durch sd. Pyridin erreicht. Die verschiedentlich ausgeführte Oxydation von V. zu *Dianthrachinon* (VI.) wird am besten durch Br<sub>2</sub> in Pyridin bewirkt. Die von PADOVA (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 290; C. 1909. I. 1004) beschriebene Oxydation mit Amylnitrit in Pyridin ist, obwohl bestritten, richtig, aber infolge Entstehung von Nebenprodd. wenig vorteilhaft. — Da IV. leicht direkt aus Anthracen dargestellt werden kann, sind sämtliche beschriebenen Verbb. recht bequem zugänglich geworden.

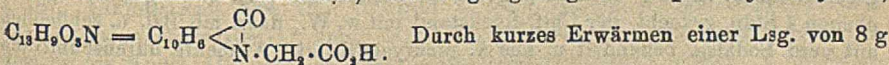


Versuche. *Dianthron* (IV.). Zu 100 g in 400 ccm Eg. suspendiertem techn. reinen Anthracen werden 35 ccm HNO<sub>3</sub>, D. 1,42, gesetzt, nach einiger Zeit wird filtriert u. ca. 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Prod. wird h. abfiltriert u. mit Eg. gewaschen. Zur Trennung von etwas Anthracinon wird es mit Zinkstaub u. verd. NaOH behandelt. Gelbes, sandiges Pulver. — *Dianthranol* (V.). 10 g IV. werden mit 75 ccm Pyridin 2 Stdn. gekocht, beim Abkühlen fallen feine Blättchen aus. — *Diacetylverb.* 5 g (IV.) werden wie beschrieben enolisiert u. mit 7 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 275° (vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie 30. 165; C. 1909. I. 1403, sowie ECKERT u. HOFMANN, l. c.). *Dibenzoylverb.*, C<sub>42</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ebenso mit Benzoylchlorid bei Zimmertemp. Das Rohprod. wird mit verd. Soda gereinigt. Schwefelgelbes, über 350° schm. Pulver. — *Dianthrachinon* (VI.). 1. 10 g IV. werden enolisiert u. langsam 4,2 g Br<sub>2</sub> in 25 ccm Pyridin bei Zimmertemp. zugefügt. Das erhaltene Pyridinadditionsprod. wird in sd. verd. HCl eingetragen. Ausbeute 7 g. — 2. Die Oxydation wird mit 10 ccm Amylnitrit bei Siedetemp. bewirkt. — *Anthron*. Zur sd. Mischung von 100 g IV., 75 g Sn, 500 ccm Eg. u. einigen Tropfen PtCl<sub>4</sub>-Lsg. werden langsam 50 ccm rauchende HCl gesetzt u. 1 Stde. gekocht. Ausbeute 77 g. F. 154°. *Acetylverb.*, F. 132–134° aus A. *Benzoylverb.*, F. 170–172° aus Pyridin + A. Zur Darst. des Anthrons braucht IV. nicht erst isoliert zu werden, sondern die Red. kann unmittelbar an die Oxydation des Anthracens angeschlossen werden. — *Dianthranyl* (I.). Zur sd. Mischung von 20 g Anthron, 20 g Zn, 100 ccm Eg. werden allmählich 40 ccm rauchende HCl gesetzt u. 8 Stdn. gekocht. Das Rohprod. wird aus Toluol mit Krystalltoluol erhalten, das durch Erhitzen entfernt wird. Ausbeute 16 g. Weißes krystallin. Pulver aus Pyridin, CCl<sub>4</sub>, Bzl., schm. nicht bis 360°. — *α-Anthrapinakolin* (*Dispiro-9,10,9',10'-dihydroanthracenäthyleneoxyd*), C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O (III.). Anthron wird wie beschrieben reduziert, aber nur mit 12 g Zn u. 12 ccm HCl, u. die Rk. nach 1¼ Stde. unterbrochen. Das Roh-

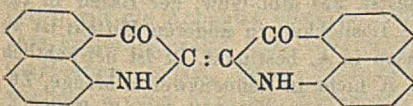
prod. wird in sd. Toluol gel., beim Abkühlen fällt I. aus, aus der Mutterlauge wird das Toluol entfernt, zum Schluß im Vakuum, der Rückstand aus Methyläthylketon + A. umkrystallisiert. Ausbeute 9 g. Krystallin. Pulver, F. 219°, fast unl. in A., Ä., Aceton, PAe., ll. in den übrigen Lösungsm. mit violetter Fluorescenz, die jedoch röter u. weniger stark ist als die von I. Geht mit rauchender HCl in sd. Eg. in I. über. — *Tetrabenzyl- $\alpha$ -anthrapinakolin*,  $C_{56}H_{44}O$ . Dibenzylanthon wird nach HALLGARTEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2508) dargestellt u. aus verd. Pyridin, dann Bzl. + PAe. mit F. 227° erhalten. 10 g desselben werden in 50 ccm sd. Eg. mit 5 g Zinkstaub u. 5 ccm rauchender HCl reduziert. Das Rohprod. wird mit Ä. gewaschen, mit Bzl. extrahiert, mit PAe. gefällt u. aus Pyridin (Tierkohle) mit A. u. etwas W. umkrystallisiert. Krystallin. Pulver, F. unscharf 260–270°, meist ll., fast unl. in Ä., PAe., die Lsgg. fluorescieren lebhaft blau.

Mit Ronald Francis Hurt haben Vff. versucht, aus Anthon u. Triphenylcarbinol mit  $ZnCl_2$  in Eg. ein Triphenylmethylanthon darzustellen, dabei jedoch nur Dianthon erhalten. Es scheint also, als ob sich Triphenylmethylanthon zunächst bildet, aber in die Radikale Triphenylmethyl u. Anthronyl zerfällt, welches letzteres sich zu Dianthon kondensiert. In ähnlicher Weise ist vielleicht der Zerfall von Bromanthon in Dianthon u. Br unter der Einw. gewisser Amine (vgl. III. Mitteilung, l. c.) zu erklären. (Journ. Chem. Soc. London 123. 380–94. Febr. 1923. [29/12. 1922.] London, JOHN CASS Techn. Inst.) LINDENBAUM.

Sikhibhushan Dutt, Über *peri-Naphthindigo*. Die Synthese des *peri-Naphthindigos* nach der HEUMANNschen Methode, die FIERZ u. SALLMANN (Helv. chim. Acta 5. 560; C. 1922. III. 670) vergeblich versucht haben, ist Vff. wenn auch mit minimaler Ausbeute, wie folgt gelungen. *Naphthostyressigsäure*,



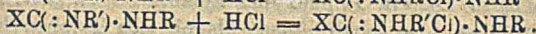
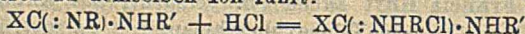
Naphthostyryl (dargestellt nach PISOVSCHI, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 86; C. 1911. I. 814) in 100 ccm 10%ig. KOH mit 5 g Chloressigsäure u. Ausfällen mit HCl. F. 258° aus A. (FIERZ u. SALLMANN). — *Di-Na-Salz der  $\alpha$ -Naphthylglycinc-3-carbonsäure*,  $CO_2Na \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$ . Eine Lsg. von 11 g der vorigen Verb. in 15 ccm W. u. 4.4 g NaOH wird in ca. 150 ccm absol. A. gegossen. Weißes Pulver. — *peri-Naphthindigo*,  $C_{24}H_{14}O_2N_2$ . 12 g der vorigen Verb. werden in eine auf 260° erhitzte Mischung von 40 g NaOH u. 20 g  $NaNH_2$  langsam eingetragen, die Temp. allmählich auf 280°



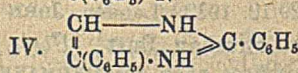
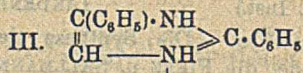
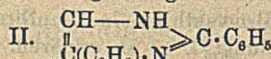
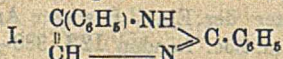
u. zum Schluß kurz auf 300° erhöht. Nach dem Behandeln mit sd. W. u. etwas  $Na_2S_2O_8$  wird die filtrierte Lsg. mit Ä. extrahiert u. mit  $K_2FeO_6$  oxydiert. Erhalten nur 0,7 g einer schwarzblauen Substanz, wl. in Anilin, Nitrobenzol oder Chinolin, scheidet sich krystallin. daraus ab; l. in  $Na_2S_2O_8$  mit rotbrauner Farbe, färbt Wolle u. Baumwolle hellgrün, wenig lichteht. Gibt bei starkem Erhitzen rotbraune Dämpfe. In konz.  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe l.; nimmt beim Reiben Kupferglanz an. (Journ. Chem. Soc. London 123. 224–25. Febr. 1923. [27/11. 1922.] Dacca, Univ.) LINDENBAUM.

Richard Burtles und Frank Lee Pyman, Die Tautomerie der Amidine. I. Über 2,4- und 2,5-Diphenylglyoxalin. Vff. haben den einzigen bisher unwiderlegten Fall untersucht, in dem ein Amidin mit zwei verschiedenen Substituenten — in diesem Fall ein cycl. — in zwei Isomeren beobachtet worden ist. Es handelt sich um 2,4- u. 2,5-Diphenylglyoxalin (I. u. II.). Das eine, F. 162°, ist von MINOVICI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2097), das andere, F. 193°, von KUNCKELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 637; C. 1901. I. 836) erhalten worden. Vff. haben

beide Darstellungsmethoden wiederholt u. die Angaben zutreffend gefunden. Die beiden Basen — kurz mit *M* u. *K* bezeichnet — geben mit allen Säuren ident. Salze, aus denen *M* regeneriert wird. *K* entsteht immer nach der KUNCKELLSchen Methode u. lagert sich mit h. A. in *M* um, während *M* auf keine Weise in *K* übergeht. Ein Gemisch gleicher Teile schm. bei ca. 174–175°. Die Basen sind danach zweifellos isomer u. nicht dimorph, es kann jedoch nicht entschieden werden, welches die 2,4- bzw. 2,5-Verb. ist. Die Identität der Salze erklären Vf. damit, daß ihre Ionen (III. u. IV.) nicht wie die Basen stellungsisomer, sondern im üblichen Sinn tautomer sind. Daher müssen Verss., isomere Amidine über ihre Salze herzustellen, fehlschlagen. Ein Vergleich der Amidine mit den bas. Iminoäthern u. den nicht bas. Säureamiden läßt darauf schließen, daß sich die Säure (oder auch ein Alkylsalz) an das doppelt gebundene N-Atom anlagert, was notwendigerweise von beiden Isomeren zu demselben Ion führt:



Im vorliegenden Fall ist bei der KUNCKELLSchen Methode die Entstehung der labilen Base infolge der Alkalität der Reaktionsmischung ermöglicht.

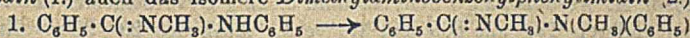


Versuche. *Kunckells Base*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$ . Das aus 14 g Chlorhydrat abgetrennte u. in 30 g Chlf. aufgenommene Benzamidin wird mit 6 g  $\omega$ -Bromacetophenon 4 Stdn. gekocht, der Chlf.-Rückstand mit w. W., dann mit Bzl. u. schließlich mit verd. Sodalsg. behandelt u. aus A. umkrystallisiert. Ausbeute durchschnittlich 2,5 g Base *K* u. 1,6 g Base *M* (F. 167°). Erstere bildet Prismen aus A., F. 194°, u. wird, 15 Min. mit A. auf dem Wasserbad erhitzt, in *M* umgewandelt. — *Mino-vicis Base*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2$ . Aus  $\alpha$ -Aminophenylacetonitril u. Benzaldehyd mit trockenem HCl in Ä. Ausbeute sehr gering. F. 168°. — Die folgenden Salze entstehen aus beiden Basen. Chlorhydrat, aus der äth. Lsg. mit trockenem HCl bei 0°. F. 274 bis 275°, liefert mit Soda Base *M*. — Saures Oxalat, aus den Komponenten in A., F. 225–227°. — Acetat, seidige Nadeln, F. 95–96°, der Zus.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Geht durch Erhitzen in Base *M* über. — Bestst. des Mol.-Gew. der Basen in Eg. zeigen, daß sich dabei das Acetat bildet, die Löslichkeit in anderen Mitteln ist zu gering. — Vf. haben die Löslichkeit der Basen in A. bestimmt, *M* ist beträchtlich löslicher als *K*. Gesätt. Lsgg. von *M* lösen *K* nicht in nennenswerter Menge, Zuzufügen von *K* zu gesätt. Lsgg. von *M* bewirkt kein Ausfallen der wl. Form. — Beim Erhitzen auf die FF. erweist sich *M* als stabil, *K* geht dagegen in *M* über. (Journ. Chem. Soc. London 123. 361–67. Febr. [18/1.] Manchester, Univ.) LB.

Frank Lee Pyman, *Die Tautomerie der Amidine*. II. Über die Alkylierung von Amidinen mit offener Kette. In zahlreichen Arbeiten, besonders seitens v. PECHMANNs ist gezeigt worden, daß a. offenkettige Amidine mit der Gruppe  $\cdot\text{C}(\text{:NR})\cdot\text{NHR}$  oder  $\cdot\text{C}(\text{:NR})\cdot\text{NHR}'$  bei der Alkylierung zwei Isomere liefern, wenn R u. R' von ähnlichem Charakter, etwa zwei Aryle, sind, dagegen nur ein Prod., wenn R u. R' verschieden sind, z. B. Alkyl u. Aryl. Die eingeführte Alkylgruppe geht an das weniger bas. N-Atom. Nun hat aber Vf. neuerdings (Journ. Chem. Soc. London 121. 2616; C. 1923. I. 531) bei der Alkylierung des 5-Nitro-4-methylglyoxalins, das ein cycl. Amidin mit sehr verschiedenen R u. R' vorstellt, zwei Dimethylnitroglyoxaline erhalten, wenn auch das eine nur in äußerst geringer Menge (Verhältnis 233 : 1), u. er hält es nicht für unwahrscheinlich, daß in den



früheren Fällen lediglich experimentelle Schwierigkeiten die Auffindung der isomeren Verb. verhindert haben. In der Tat hat er bei der Wiederholung der Methylierung des *Benzenylphenylmethylamidins* (vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2362) neben dem von v. PECHMANN beschriebenen *Methylphenylaminobenzenylmethylimidin* (1.) auch das isomere *Dimethylaminobenzenylphenylimidin* (2.) erhalten:



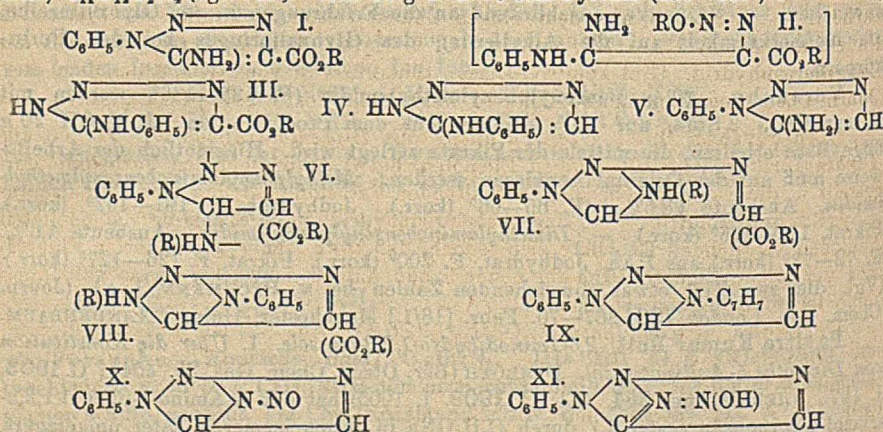
Die beiden Isomeren werden etwa im Verhältnis 15:1 gebildet. Die Alkylierung offenkettiger wie cycl. Amidine liefert demnach zwei Isomere, die Menge beider ist um so verschiedener, je mehr R u. R' in ihrem chem. Charakter von einander abweichen. — Vf. lenkt, anschließend an die Erfahrungen in der Glyoxalinreihe, die Aufmerksamkeit auf die Alkylierung des Glyoxalinringes bei den Purinkörpern.

Versuche. 20 g Benzenylphenylmethylamidin (F. 135—136°) werden mit 20 ccm  $CH_3J$  3 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus dem Prod. werden mit NaOH 20 g ölige Base erhalten, die mittels der Pikrate zerlegt wird. Hinsichtlich der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden. *Methylphenylaminobenzenylmethylimidin*. Ausbeute 68,5%. F. 65—66° (korr.). Jodhydrat, F. 191—192° (korr.). Pikrat, 174—176° (korr.). — *Dimethylaminobenzenylphenylimidin*. Ausbeute 4,6%. F. 72—73° (korr.) aus PAe. Jodhydrat, F. 200° (korr.). Pikrat, F. 126—127° (korr.). (Vgl. die zum Teil etwas abweichenden Zahlen bei v. PECHMANN, l. c.) (Journ. Chem. Soc. London 123. 367—70. Febr. [18/1] Manchester, Univ.) LINDENBAUM.

Pavitra Kumar Dutt, *2,5-Iminodihydro-1,2,3-triazole*. I. Über die Konstitution von *Dimroths 5-Anilino-triazol*. DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4041; C. 1903. I. 167. LIEBIGS Ann. 364. 183; C. 1909. I. 1005) hat den 5-Amino-1-phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureester (I.) durch  $C_2H_5ONa$  in einen isomeren Ester umgelagert, dem er die Konst. III. eines 5-Anilino-triazolcarbonsäureesters erteilt, u. dabei II. als hypothet. Zwischenprod. angenommen. I. u. III. liefern verschiedene Carbonsäuren, aber durch Eliminierung der  $CO_2H$ -Gruppe dasselbe, nach DIMROTH als *5-Anilino-triazol* (IV.) aufzufassende Prod., welches auch aus 5-Amino-1-phenyl-triazol (V.) durch Erhitzen für sich oder mit Pyridin erhalten wird. Die gleiche Umlagerung erleidet das 5-Methylamino-1-phenyltriazol unter B. (nach DIMROTH) von 5-Anilino-1-methyltriazol. Da sich nun die Umwandlung von I. in III. ebenso wohl durch Erhitzen oder mit sd. Pyridin als mit  $C_2H_5ONa$  bewirken läßt, so entfällt damit die Annahme eines Zwischenprod. II., u. eine neue allgemein anwendbare Erklärungsweise wird erforderlich. Vf. denkt sich, daß bei höherer Temp. ein H-Atom der  $NH_2$ - (bezw.  $NHR$ )-Gruppe in I. u. V. an das benachbarte C-Atom wandert u. das hypothet. Zwischenprod. VI. unter B. eines neuen Vierringes in VII. übergeht. Der gleiche Vorgang führt von den DIMROTHSchen Formeln III. u. IV. zu Formel VIII., welche, wie leicht ersichtlich, mit VII. ident. ist. — Um die Frage experimentell zu entscheiden, hat Vf. einerseits im 5-Oxy-1-phenyltriazol-4-carbonsäureester die OH-Gruppe durch den p-Toluidinrest, andererseits im 5-Oxy-1-p-tolyltriazol-4-carbonsäureester durch den Anilinrest ersetzt, dann aus den beiden neuen Estern die  $CO_2R$ -Gruppe eliminiert. Aus beiden entsteht dasselbe Prod., u. da es weder eine Acetyl- noch eine NO-Verb. gibt, muß ihm Formel IX. erteilt werden. — DIMROTHs Anilino-triazol (IV.) ist also aufzufassen als *2,5-Imino-1-phenyl-dihydro-1,2,3-triazol* (VII. oder VIII.) u. III. als Carbonsäureester desselben. Damit steht bestens im Einklang, daß es eine Monomethyl-, Monoacetyl- u. Mononitrosoverb. liefert, während die DIMROTHSche Formel Disubstitutionsprodd. fordert. Die Nitrosoverb. existiert in einer farblosen u. einer gelben Form, wahrscheinlich gemäß den Formulierungen X. u. XI.

Versuche. *Phenylazoimid*. Die Diazolsg. aus 28 g Anilin, 90 ccm konz. HCl,

90 ccm W. u. 21 g  $\text{NaNO}_2$  in 60 ccm W. wird zu einer Lsg. von 51 g p-Toluol-sulfonamid u. 45 g  $\text{NaOH}$  in 700 ccm W. gesetzt. Dann wird mit Dampf dest. Ausbeute 26–27 g. — *p*-Tolylazoimid wird analog erhalten. — 5-Amino-1-phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$  (I). Zur Lsg. von 4,6 g Na in 100 ccm absol. A. werden 22 g Phenylazoimid u. 22 g Cyanessigeste unter Kühlung gesetzt, am anderen Tag mit 600 ccm W. verd. Ausbeute 29–30 g. Nadeln aus Bzl., Platten aus A., F. 125–126°. Aus der Mutterlauge läßt sich mit  $\text{HCl}$  etwas freie Säure ausfällen. F. 141–142° (Zers.) aus A. Die Acetylverb. des Esters schm. bei 103–104°. — 2,5-Imino-1-phenyldihydro-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$  (vgl. VII). Aus 30 g I. u. 70 ccm Pyridin (150–160°, 5–6 Stdn.),



Eingießen in W. u. Ansäuern. Das Prod. wird mit Soda gereinigt. Ausbeute 28–29 g. Nadeln aus verd. A., F. 129–130°. Die Acetylverb. ist ident. mit der aus I. — *Methylverb.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ . Nadeln aus Bzl., F. 98–99°. Gibt durch Ver-seifen die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , F. 222° (Zers.) aus A. — Wenn der Iminoester VII. in sd. A. mit trockenem  $\text{HCl}$  behandelt, der A. abdest. u. der Rückstand mit Soda behandelt wird, so wird zum Teil der Aminoester I. zurückgewonnen. — Obige Acetylverb., ebenso behandelt, liefert hauptsächlich VII. u. nur sehr wenig I., ist also das Deriv. des Iminoesters. — 2,5-Imino-1-phenyldihydro-1,2,3-triazol,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$  (vgl. VII). Aus 20,4 g der dem Ester I. entsprechenden Säure u. 50 ccm Pyridin (120–130°, 2 Stdn.), Eingießen in W. u. Ansäuern. Ausbeute 14,5 g. Krystalle aus A., F. 140°. Zers. sich langsam für sich oder in alkoh. Lsg., schnell durch Oxydationsmittel unter N-Entw. u. B. von Phenylcarbylamin. — Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_9$ , Nadeln, F. 163° (Zers.). — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ , Nadeln aus A., F. 141 bis 141,5°. — *Methylverb.*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_4$ , Platten aus A., F. 198–199°, unl. in Alkali, gibt kein Phenylcarbylamin durch Oxydation. — *Nitrosoverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_5$  (X. u. XI). Aus 10 g VII. in 400 ccm 10%ig.  $\text{HCl}$  u. 5 g  $\text{NaNO}_2$  in 100 ccm W. bei 5°. Das farblose Prod. wird im Dunkeln im Vakuum getrocknet. Ausbeute 11 g. F. 117 bis 118° (Zers.), gibt mit k. verd.  $\text{NaOH}$  eine farblose Lsg. Am Sonnenlicht färbt es sich grünlichgelb u. gibt dann eine rote alkal. Lsg., geht durch Krystallisieren aus A. wieder in die farblose Form über. Bildet beim Erhitzen mit Bicarbonatlg. oder auch mit W. VII. zurück, ebenso mit Anilin neben Aminoazobenzol. — 5-Oxy-1-phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_5$ . Zur Lsg. von 9,5 g Na in 125 ccm absol. A. werden 50 g Phenylazoimid u. 70 g Malonester gesetzt u. 2 Stdn. gekocht. Dann wird mit Dampf dest. u. angesäuert. Ausbeute 70–75 g. Gelbe Prismen aus A., F. 72–73°. — 5-Oxy-1-p-tolyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$ . Ebenso mit p-Tolylazoimid. Dunkelgelbe Prismen aus A., F. 98–99°.

— 5-Chlor-1-phenyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $C_{10}H_{10}O_2N_3Cl$ . 40 g Oxyester werden allmählich mit 40 g  $PCl_5$  versetzt u.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das  $POCl_3$  im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ä. gel. u. gewaschen. Nadeln aus  $CH_3CH$ , F. 80–81° (vgl. auch DIMROTH, l. c.). — 5-Chlor-1-p-tolyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäureäthylester,  $C_{13}H_{14}O_2N_3Cl$ . Prismen aus A., F. 61–62°. — 2,5-p-Tolylimino-1-phenylidihydro-1,2,3-triazol,  $C_{15}H_{14}N_4$  (IX). 1. Aus 25 g des obigen Chlorphenylesters u. 40 g p-Toluidin (Wasserbad, 5–6 Stdn.). Dann wird mit Dampf dest., der Rückstand in Ä. gel. u. gewaschen, der Ä.-Rückstand mit alkoh. Kali verseift, die wss. Lsg. mit  $CO_2$  gesätt., mit Tierkohle behandelt u. mit Säure gefällt. Die Säure (25 g), F. 84–87°, wird auf 150–160° erhitzt, bis die  $CO_2$ -Entw. aufhört. — 2. Ebenso aus dem obigen Chlortolylester u. Anilin. — Platten u. Nadeln aus A., F. 171–172°, unl. in  $HCl$  u.  $NaOH$ , l. in Eg., reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid. Gibt kein NO-Deriv., sondern wird von  $HNO_3$  allmählich zers. (Journ. Chem. Soc. London 123. 265–74. Febr. 1923. [26/10. 1922.] Leeds, Univ.) LB.

Sikhishushan Dutt, Über Farbstoffe aus Diphensäureanhydrid. Vf. hat aus Diphensäureanhydrid mit einigen Phenolen bezw. Aminophenolen Farbstoffe dargestellt u. diese einen Siebenring enthaltenden Farbstoffe mit den vom Phthalsäureanhydrid (mit Fünfring) u. Naphthalsäureanhydrid (mit Sechsring) abgeleiteten Analogen verglichen. Es zeigte sich jedoch, daß trotz wenig verminderter Fluorescenz die färber. Eigenschaften der neuen Prodd. äußerst schwach sind, so daß ihnen keine techn. Bedeutung zukommt.

Versuche. Phenoldiphenein,  $C_{26}H_{18}O_4$ ,  $2H_2O$ . Aus 8 g Diphensäureanhydrid, 16 g Phenol, 12 g  $SnCl_4$  (120–130°, 16 Stdn.). Dann wird mit Dampfdest., mit Bicarbonat extrahiert, in  $NH_3$  gel., filtriert u. mit  $HCl$  gefällt. Rötliche Nadeln aus verd. A., F. 134° (Zers.), meist ll. Die alkal. Lsg. ist rötlich. — Diacetylverb.,  $C_{30}H_{24}O_8$ . Prismen aus A., F. 142°. — Dibenzoylverb.,  $C_{40}H_{26}O_6$ . Nadeln aus PAe.,

F. 186–188°. — Resorcindiphenein,  $C_{28}H_{16}O_5 = \begin{matrix} C_{12}H_8 \\ CO.O \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5(OH) \\ C_6H_5(OH) \end{matrix} > O$ . Aus 10 g

Diphensäureanhydrid, 12 g Resorcin, 10 g  $ZnCl_2$  (160–170°, 3 Stdn.). Nach dem Auskochen mit verd.  $HCl$  wird in verd.  $NaOH$  gel. u. über das Pb-Salz gereinigt. Braune Prismen aus verd. A., F. 172°, meist ll. Die gelben alkal. Lsgg. zeigen prächtige grüne Fluorescenz. — Diacetylverb.,  $C_{30}H_{20}O_7$ . Hellgelbe Nadeln aus A., F. 132°. — Tetrabromverb.,  $C_{28}H_{12}O_5Br_4$ . Durch Bromieren in Eg. auf dem Wasserbad u. Ausfällen mit W. Rötlichgelbes Prod., F. 140°, meist ll. mit gelber Fluorescenz. Die blutrote alkal. Lsg. fluoresciert nicht. — 4,4'-Tetramethyldiamino-2,2'-oxidodiphenyldiphenein,  $C_{30}H_{26}O_3N_2$ . Ebenso mit m-Dimethylaminophenol. Die Schmelze wird mit verd.  $NaOH$  behandelt, mit A. ausgekocht u. mit h. W. gefällt. Rötlichviolette Platten, F. 128°, meist ll. mit starker orangefarbiger Fluorescenz, ebenso in viel verd.  $HCl$ . — Phloroglucindiphenein,  $C_{28}H_{18}O_7$ . Ebenso mit Phloroglucin. Reinigung über das Pb-Salz. Gelbe mkr. Nadeln, welche nicht unter 280° schm., meist ll. Die blutrote alkal. Lsg. fluoresciert nicht. (Journ. Chem. Soc. London 123. 225–28. Febr. 1923. [27/11. 1922.] Dacca, Univ.) LINDENBAUM.

Walther Dilthey, Über arylisierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV. (Mitbearbeitet von J. Nüsslein, Heinr. Meyer u. H. Kaffer.) (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 57; C. 1922. I. 570.) Während die Beständigkeit der Pyryliumsalze durch zunehmende Arylierung nicht wesentlich beeinflusst wird, nimmt die „Basizität“ des Pyridins mit zunehmender Phenylierung stark ab. Beim 2,4,5,6-Tetraphenylpyridin schien alle salzbildende Kraft zu fehlen. Jetzt wurde aber aus dieser Verb. ein früher infolge des Zerfalls in h. A. übersehenes n. Pikrat in Ä. erhalten. Auch beim Pentaphenylpyridin kann mit Pikrinsäure in Ä., besser noch mit Perchlorsäure schwache salzbildende Tendenz

nachgewiesen werden. Bei dem Pikrat tritt schon durch viel  $\ddot{A}$ . Spaltung ein; es ähneln daher ganz einer lockeren Molekularverb., deren Bindung wir nicht mehr durch Hauptvalenzen auszudrücken pflegen. Wenn man die bas. Eigenschaften am N- oder O-Atom haftend annimmt, so muß in den vorliegenden Verbb. O nach wie vor „basischer“ sein als N. Um den möglicherweise bestehenden Unterschied zwischen Additions- u. Substitutionsalzen zu berücksichtigen, vergleicht Vf. noch Pyrylium- u. Pyridinsalze mit freiem OH in p-Stellung eines oder mehrerer Phenylreste, da z. B. *2-p-Oxyphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid* mit schwachen Alkalien seine Säure verliert u. in das zugehörige unl. Violon übergeht, sich also durchaus wie ein Anlagerungssalz erhält. Dieser Zerfall wird schon durch sehr geringe Essigsäurekonz. verhindert, während das entsprechende Pyridinsalz in W. selbst bei Ggw. von HCl in Säure u. Base zerfällt. Die Tri-p-oxyphenylpyridinsalze sind in W. klar l., zerfallen aber dann, selbst bei Ggw. von 30% Essigsäure, in Säure u. Base, während die Legg. von Oxyppyliumsalzen in reinem W. tagelang haltbar sind. Nur dadurch, daß der negative Rest in allen echten Salzen in die 2. Zone verlegt u. ihm keine bestimmte Stelle im positiven Ion zugewiesen, also auch die Basizität nicht lokalisiert wird, lassen sich derartige Erscheinungen widerspruchlos formulieren.

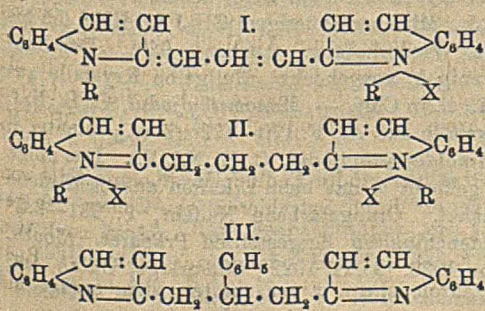
Versuche. *Pentaphenylpyridin. Pikrat*,  $C_{41}H_{35}O_7N_4$ . Gelbe Prismen oder Warzen aus  $\ddot{A}$ ., F. ca. 233–237°. — *Perchlorat*,  $C_{35}H_{26}O_4NCl$ . Farblose Krystalle, F. 299°. — *2,4,5,6-Tetraphenylpyridin*,  $C_{35}H_{24}O_7N_4$ . Gelbe Nadelchen, F. 192–193°, von A. zerlegt. — *2-p-Bromphenyl-4,5,6-triphenylpyridin*,  $C_{39}H_{30}NBr$ . Aus dem Fe-Salz des entsprechenden Pyryliumchlorids u.  $NH_3$ -Gas in h. A. Nadeln aus A., F. 172°. — *Pikrat*,  $C_{35}H_{25}O_7N_4Br$ . Aus  $\ddot{A}$ ., F. 226°, nicht aus A. oder Eg. umkrystallisierbar, von W. zerlegt. — *2,6-Di-p-bromphenyl-4-phenylpyridin*,  $C_{33}H_{15}NBr_2$ . Nadeln aus Aceton + Eg. oder A., F. 196°, wl. in A.,  $\ddot{A}$ ., Bzl., ll. in Aceton u. Chlf. Die Lsg. im konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert schwach grünlichgelb. — *Hydrochlorid*,  $C_{25}H_{16}NClBr_2$ . Citronengelbe Nadeln aus Chlf. — *Pikrat*,  $C_{29}H_{18}O_7N_4Br_2$ . Gelbe Prismen aus  $\ddot{A}$ ., F. 212°. — *2-p-Methoxy-m-methylphenyl-4,6-diphenylpyridin*,  $C_{35}H_{31}ON$ . Farblose Nadeln aus A., F. 112°. Die Lsg. in Eg. fluoresciert lebhaft gelbgrün. — *Hydrochlorid*,  $C_{25}H_{22}ONCl$ . Grünlichgelbe Krystallfäden aus A. + HCl, F. 100–104°, von W. zers. — *Pikrat*,  $C_{31}H_{24}O_8N_4$ . Gelbe Nadeln aus Eg., F. 223–224°. — *2-p-Oxy-m-methylphenyl-4,6-diphenylpyridin*,  $C_{34}H_{19}ON$ . Aus vorst. Base mit konz. HCl bei 150–160°. Farblose Nadeln aus 60% ig. A., F. 151–152°. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  fluoresciert gelbgrün, nach ca. 14 Tagen blau. — *Pikrat*,  $C_{30}H_{23}O_8N_4$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 232°. — *Acetylverb.*,  $C_{26}H_{21}O_2N$ , farblose Prismen aus A., F. 99–101°. Die Lsg. in Eg. fluoresciert violettblau, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  zuerst grün; nach einiger Zeit verschwindet die Fluorescenz unter Abspaltung des Acetyls. — *Pikrat*,  $C_{23}H_{12}O_9N_4$ . Gelbe Warzen aus  $\ddot{A}$ ., F. 126–127°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 104. 28–36. Juni. [18/3.] 1922. Erlangen, Chem. Lab. d. Univ.) Po.

Ernst Späth und Alfred Kolbe, *Über das Echinopsin*. Das von GRESHOFF (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 360; C. 1901. I. 784) aus der javanischen *blauen Kugeldistel* (*Echinops Ritro* L.) isolierte u. untersuchte Alkaloid *Echinopsin*, dem GRESHOFF die Formel  $C_{11}H_9NO$  zuerteilte, hat sich nach den Unters. der Vf. als *1-Methyl-4-chinolon*,  $C_{10}H_9NO$ , erwiesen, das in der Pflanze sich vielleicht bilden könnte aus einer N-Methylantranilsäure u.  $CH_3CHO$  oder durch Einw. von  $CH_3NH_2$  auf Benzo- $\gamma$ -pyron.

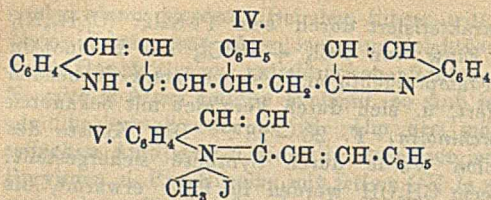
Experimentelles. Das zur Unters. verwandte Echinopsin stammte teils von Präparaten von GRESHOFF, teils war es durch Extrahieren von Samen der genannten Pflanze erhalten, gelblichweiße Krystalle, F. 152°, der Analyse nach von der Zus.  $C_{10}H_9NO$ . Durch Red. mit Na +  $C_2H_5OH$  oder durch elektrol. Red. wurde eine Base erhalten, die nach ihren chem. Eigenschaften sich erwies als

1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, charakterisiert durch sein Pt-Salz: (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangefarbige Krystalle. — Einw. von PCl<sub>5</sub> + POCl<sub>3</sub> auf Echinopsin führte zu einem Cl-haltigen, mit Wasserdampf flüchtigen, farblosen, stark riechenden Öl, das bei katalyt. Red. Chinolin liefert, u. sich durch Vergleich mit bekannten Chlorchinolinen erwies als 4-Chlorchinolin, F. 26–28°. Die Konst. des Echinopsins als ein 1-Methyl-4-chinolon wurde durch Synthese sichergestellt: 2,5 g 4-Oxychinolin + 0,4 g Na + 8 ccm CH<sub>3</sub>OH werden im Rohr erwärmt, bis Lsg. eingetreten ist, dann 6 ccm CH<sub>3</sub>J zugegeben u. im geschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt (20 Stdn.), Reaktionsprod. mit Chlf. extrahiert, ergab aus Bzl. Krystalle, F. 152°, ident. mit dem natürlichen *Echinopsin*; Chlorhydrat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, HCl aus CH<sub>3</sub>OH + Aceton, F. 185–186°, Platinsalz, F. 211–212° (Zers.), Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. im evakuierten Röhrchen 223–224°, wl. in A. (Monatshefte f. Chemie 43. 469–75 10/2. 1923. [11/5. 1922.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) HABERLAND.

Frances Mary Hamer, Über einige Derivate des Methylendichinaldins und ihre Beziehung zu den Carbocyaninen. Für die Carbocyanine haben MILLS u. HAMEE (Journ. Chem. Soc. Lond. n 117. 1550; C. 1921. I. 735) die Formel I. wahrscheinlich gemacht. Als primäres Reaktionsprod. bei ihrer Darst. ist wahrscheinlich Methylendichinaldinalkylhalogenid (II.) anzusehen, aus dem I. durch Abspaltung von HJ zu 2H hervorgeht. Eine einfache Synthese von Verbb. des Typus II. war daher wertvoll, denn wenn sie sich in Carbocyanine überführen ließen, war eine Stütze für die Richtigkeit der Formel I. gewonnen. Vf. zeigt nun, daß die Verbb. II. recht bequem u. scheinbar allgemein durch Kondensation von 1 Mol. CH<sub>2</sub>O u. 2 Mol. Chinaldinalkylhalogenid mittels Piperidin zugänglich sind. Gegen Alkali sind sie recht beständig, erst in der Siedehitze wird in sehr geringer Ausbeute, die sich auch durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht steigern läßt, Carbocyanin gebildet. Fügt man jedoch — wie bei der üblichen Carbocyanindarst. — irgend ein Chinoliniumsalz hinzu, so wird die Ausbeute ganz beträchtlich erhöht. Die Wrkg. des Chinoliniumsalzes ist unbekannt, aber durchaus spezif., 6-Methylchinoliniumsalz wirkt ebenso, nicht jedoch ein Chinaldiniumsalz, auch Pyridinmethyljodid ist ganz unbrauchbar. — Vf. hat ferner das Benzylidendichinaldin (III.) dargestellt, u. vielleicht zu dem entsprechenden phenylierten Carbocyanin zu gelangen. Im Gegensatz zu KOENIGS (Ber. Dtach. Chem. Ges. 32. 3599; C. 1900. I. 300), der die Verb. als fl. viscose M. beschrieben hat, hat Vf. sie krystallisiert erhalten, u. zwar in zwei Formen von verschiedenem F., die sich jedoch chem. gleich verhalten. Vielleicht liegt in der zweiten Modifikation die tautomere Form IV. vor. Die Verb. gibt ein Mono- u. Dimethyljodid, die von Alkali völlig zers. werden u. daher kein Carbocyanin liefern. Das Dimethyljodid wird sogar schon von sd. W. glatt hydrolysiert unter B. von Benzylidenchinaldinmethyljodid (V.) neben Chinaldinmethyljodid. Das Methylendichinaldinmethyljodid erleidet eine solche hydrolyt. Spaltung nicht, die Phenylgruppe vermindert demnach die Stabilität des Moleküls.



Versuche. Methylendichinaldinmethyljodid, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Zur sd. Lsg. von 3,6 g 40% ig. CH<sub>2</sub>O u. 37,2 g Chinaldinmethyljodid in 120 ccm absol. A. werden 6 Tropfen Piperidin in etwas A. gesetzt. Nach 1/2 Stde. wird der Nd. h. filtriert, mit sd. A. behandelt u. aus sd. 1 1/2% ig. HCl mit KJ umgefällt. Die orangefarbenen Nadeln enthalten 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Ausbeute 64%. F. zwischen 204 u. 210° (Zers.), ll.



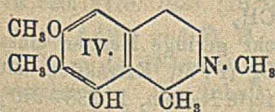
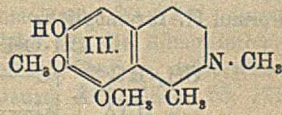
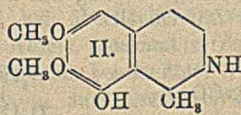
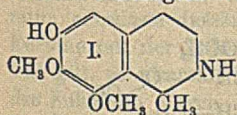
in b. W., swl. in A., Chlf., unl. in Ä. — *Chlorid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das Jodid wird in alkoh. mit HCl angesäuerter Lsg. mit AgCl gekocht, das Filtrat verdampft. Kreidige Nadeln aus angesäuertem A. + Aceton, F. 184—186° (Zers.) zu einer blauen Fl., sehr hygroskop.

sl. in W. u. A., wl. in Aceton, unl. in Pyridin. — *Bromid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Aus dem Chlorid mit KBr in wss. Lsg. Nadeln aus A. (+ wenig HBr), mit  $1\text{H}_2\text{O}$ . F. 180—185°, weniger l. als das Chlorid, aber leichter als das Jodid. — *Nitrat*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2(\text{NO}_3)_2$ . Mit  $\text{AgNO}_3$ . Schwach rötliche Krystalle aus absol. A., zers. sich von 120° ab, F. 178—180° (Zers.). — *Methyldichinaldindiäthyljodid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{J}_2$ . Zur Darst. ist Chinaldiniäthyljodid wegen seiner geringen Löslichkeit nicht brauchbar. Daher wird das Chlorid wie oben mit  $\text{CH}_2\text{O}$  kondensiert u. die resultierende Lsg. mit KJ gefällt. Ausbeute 46%. Gelbe Krystalle, F. 204—207° (Zers.), leichter l. als das Dimethyljodid. — *6,6'-Dimethylmethyldichinaldindiäthyljodid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ . Aus 6-Methylchinaldiniäthyljodid. Ausbeute 33%. Hellgelbe Nadeln, mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , aus angesäuertem W., die im Vakuum bei 80—90° unter Orangefärbung das W. abgeben u. dann sehr hygroskop. sind. — Sämtliche beschriebenen Verb. sind gegen k. Alkali sehr beständig. Mit sd.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. gibt Methyldichinaldindiäthyljodid das entsprechende Carboecyanin mit weniger als 4% Ausbeute. — *1,1'-Dimethylcarboecyaninjodid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{J}$ . Zur sd. Lsg. von 3 g Methyldichinaldindiäthyljodid u. 2,85 g Chinolinäthyljodid in 350 ccm A. u. 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl wird eine Lsg. von 0,4 g Na in 50 ccm A. gesetzt. Nach 15 Min. werden 2 ccm Eg. zugefügt u. dann bis zum anderen Tag stehen gelassen. Rohausbeute 56%. F. 278° (Zers.) aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *1,1'-Diäthylcarboecyaninjodid*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}$ . Ebenso aus dem Diäthyljodid. Rohausbeute 62%. Grüne Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , mit 1 Mol. Lösungsm. F. 287—288°. — *6,6'-Dimethyl-1,1'-diäthylcarboecyaninjodid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{J}$ . Rohausbeute 61%. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkrystallisiert, schm. die Verb. nicht bis 320°. — Die beschriebenen Carboecyanine sind mit nach bekannter Methode hergestellten Vergleichspräparaten ident., auch in ihrem spektrograph. Verb.

*Benzylidendichinaldin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (III. oder IV.). Nach KOENIGS (l. c.) als Dichlorhydrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , erhalten. Ausbeute 55% nach dem Umkrystallisieren aus angesäuertem A. F. 154—156°. Wird im Dunkeln blaßrot, am Sonnenlicht wieder farblos. Das Dinitrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2(\text{NO}_3)_2$ , ist hellgelb u. krystallin. F. 100—112°, weniger l. als das Dichlorhydrat. Die aus letzterem abgeschiedene freie Base krystallisiert aus der konz. Lsg. in Ä. oder Bzl. u. kann aus Aceton umkrystallisiert werden. Sie schm. bei 90—94° zu einer trüben Fl., die bei 106—107° klar wird. Die höher schm. Form wird auch durch langsames Erhitzen auf 100° erhalten. F. 106,5—107,5°. Aus der äth. Lsg. derselben wird die tiefer schm. Form zurückgewonnen. — *Dimethyljodid*,  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{J}_2$ . Mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr (55 bis 60°, 24 Stdn.), Zerkleinern des Prod. u. Wiederholung. Ausbeute 93%. Das Rohprod. wird mit Ä. extrahiert u. mit wenig A. ausgekocht. Hellgelbe Krystalle aus A., F. ca. 183—200° (Zers.), wl. in h. A., ll. in Chlf. — *Monomethyljodid*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{J}$ . Ebenso bei 48°. Ausbeute 76%. Krystalle aus A., F. 170—177° (Zers.), leichter l. als das Dimethyljodid. — *Benzylidenchinaldinmethyljodid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{J}$  (V.). Das obige Dimethyljodid wird  $2\frac{1}{2}$  Stdn. mit W. gekocht u. das beim Erkalten ausgeschiedene Prod. mehrmals aus W. umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln, F. 231—232° (Zers.). Ident. mit einem aus Benzylidenchinaldin hergestellten Präparat. (Journ. Chem. Soc. London 123. 246—59. Febr. 1923. [25/11. 1922.] Cambridge, Univ.) LB.

Ernst Späth, Über die Anhaloniumalkaloide. V. Die Synthese des Anhaloni-

dins und des Pelletins. (IV. vgl. SPÄTH u. RÖDER, Monatshefte f. Chemie 43. 93; C. 1923. I. 682.) Vf. stellte fest, daß *Pelletin* u. *Anhalonidin* beim Methylieren dasselbe quaternäre Jodid bilden, u. daß infolgedessen *Pelletin* als *N-Methylanhalonidin* aufzufassen ist. Die Darst. des Anhalonidins gelang auf folgende Weise: Der 3-Benzyl-4,5-dimethyläther des  $\alpha$ -3,4,5-Trioxyphenyl- $\beta$ -aminoäthans wurde durch Abspalten der  $C_6H_5CH_2$ -Gruppe u. Acetylieren übergeführt in das entsprechende O-Acetyl-N-acetylprod. u. hieraus mittels  $P_2O_5$  eine Base erhalten, entweder *1-Methyl-6-acetoxy-7,8-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin* oder *1-Methyl-6,7-dimethoxy-8-acetoxy-3,4-dihydroisochinolin*, je nachdem der Ringschluß in p- oder o-Stellung zur Acetoxygruppe erfolgt war. Nach Absättigung der Doppelbindung zwischen 1 u. 2 durch Red. wurde unter gleichzeitiger Abspaltung der O-Acetylgruppe eine Verb. erhalten, die nach ihren Eigenschaften mit dem natürlichen Anhalonidin ident. war. Eine sichere Entscheidung über die Konst. des Anhalonidins ist auch jetzt noch nicht möglich. In Frage kommen Formel I. oder II. Die größere Wahrscheinlichkeit besteht für I., da es dem Anhalamin (l. c.) ähnlich gebaut sein dürfte u. da auch anzunehmen ist, daß der Ringschluß zum Isochinolin in p-Stellung zu einer Acetoxygruppe leichter als zu einer  $OCH_3$ -Gruppe stattfindet. — Analog gelang durch Addition von  $CH_3J$  an das Amin die B. eines *N-Methylanhalonidins* (*Pelletin*), dessen Konst. (ob III. oder IV.) ebenfalls nicht genau feststeht, für das jedoch nach dem eben Gesagten Formel III. die wahrscheinlichere ist.



Experimentelles. *N-Methylanhalonidinjodmethylat*,  $C_{14}H_{22}O_8NJ$ , aus Anhalonidinchlorhydrat durch Schütteln mit einer Lsg. von  $KHCO_3$  in W. +  $CH_3J$ , aus W. F. 198—199°, ident. mit *Pelletinjodmethylat*,  $C_{14}H_{22}O_8NJ$ , erhalten aus *Pelletin* in Essigester +  $CH_3J$ , F. 199°. — *Chlorhydrat des  $\alpha$ -3,4-Dimethoxy-5-oxoxyphenyl- $\beta$ -aminoäthans*, aus  $\alpha$ -3,4-Dimethoxy-5-benzoyloxyphenyl- $\beta$ -aminoäthan + konz. HCl, farblose, amorphe, in W. ll. M. Platinsalz,  $(C_{10}H_{15}O_2N)_2PtCl_6$ , hellgelb. —  $\alpha$ -3,4-Dimethoxy-5-acetoxyphenyl- $\beta$ -acetylaminoäthan,  $C_{14}H_{19}O_6N$ , farblose, amorphe M. — *1-Methyl-6-acetoxy-7,8-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin* oder *1-Methyl-6,7-dimethoxy-8-acetoxy-3,4-dihydroisochinolin*,  $C_{14}H_{17}O_4N$ , aus vorigem in wasserfreiem Toluol mit  $P_2O_5$ , aus Bzn. Krystalle, F. 105—107° unter vorherigem Sintern, gelb, unl. in KOH. — *Anhalonidin* (I. oder II.), durch Red. des vorigen mit Sn + HCl bei 70—80°, aus Essigester oder durch Sublimation im Vakuum bei 150° Krystalle, F. 160—161°. — *N-Metanitrobenzoylanhalonidin*, F. 201—202°. — *Anhalonidinpikrat*,  $C_{18}H_{20}O_{10}N_4$ , gelbe Krystalle, F. 201—208°, ll. in W. — *Jodmethylat des 1-Methyl-6-acetoxy-7,8-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolins*, bzw. des *1-Methyl-8-acetoxy-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolins*,  $C_{15}H_{20}O_4NJ$ , gelbes, krystallin. Prod., l. in W. — *Pelletin* (III. oder IV.), aus vorigem durch Schütteln mit AgCl u. Red. mit Sn + HCl, aus Bzn. F. 111—112°. — *Jodmethylat des Pelletins*, F. 199°. — *Pikrat*,  $C_{19}H_{22}O_{10}N_4$ , gelbe Krystalle, F. 167—169°. (Monatshefte f. Chemie 43. 477—84. 10/2. 1923. [6/7. 1922.] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.)

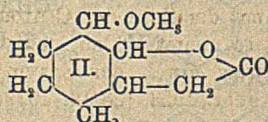
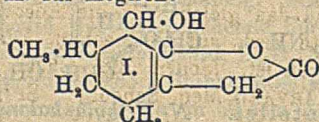
HABERLAND.

Henry C. Waterman, Carl O. Johns und D. Bresse Jones, unter Beihilfe von S. Phillips, *Conphaseolin. Ein neues Globulin aus der Schiffsbohne, Phaseolus vulgaris*. Schon ältere Beobachtungen von OSBORNE (Journ. Americ. Chem. Soc. 16. 633 ff.) wiesen auf die Existenz eines dritten Globulins neben Phaseolin u. Phaselin in der Bohne hin. Spätere Beobachtungen im Laboratorium der Vff.

ließen jenes als ein  $\alpha$ -Globulin annehmen; dies wurde jetzt bestätigt durch Isolierung des Copphaseolins durch Fraktionierung eines aus *Phaseolus vulgaris* mit 2<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. NaCl-Lsg. gewonnenen Extraktes mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in gleicher Weise, wie die des  $\alpha$ -Globulins aus der Mungbohne (vgl. JOHNS u. WATERMAN, Journ. Biol. Chem. 44. 303; C. 1921. I. 457). Es zeichnet sich durch hohen S-Gehalt u. besonders hohen Gehalt an Lysin (10,69%) aus. Das bei dem jetzigen Fraktionierungsverf. enthaltene *Phaseolin* hat etwas niedrigeren S-Gehalt als frühere Präparate. (Journ. Biol. Chem. 55. 93—104. Febr. 1923. [16/12. 1922.]. Washington, U. S. Dep. of Agric.)

SPIEGEL.

Louis Pierre Bosman, *Castelamarin*, ein Bitterstoff aus *Castela Nicholsoni*. Das neben dem Glucosid Castelin aus *Castela Nicholsoni* isolierte *Castelamarin* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 970; C. 1923. I. 349) wird am besten wie folgt gereinigt: 0,27 g Rohprod. werden in 10 ccm w. W. u. 3 Tropfen 40<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gel. u. mit verd. HCl vorsichtig wieder ausgefällt. Nach Wiederholung des Verf. werden 0,22 g Nadeln, F. 267—269°, erhalten, die bei 120° keinen Gewichtsverlust erleiden, sehr bitter schmecken u. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine tiefblaue Färbung geben. Die Verb. enthält gemäß Best. nach ZEISEL eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe, die allerdings mit einfachen Mitteln nicht abgespalten werden konnte, ihre Formel ist also C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>). Danach unterscheidet sie sich vom Castelagenin (l. c.) um ein Mehr von 2 H. Vf. hält für Castelagenin Formel I. u. für Castelamarin Formel II. für möglich:



Hydolyse des Castelamarins mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gab sehr geringe Mengen eines krystallin. Prod., F. 166—168°. — Oxydation mit HNO<sub>3</sub> (1:3), Extraktion mit Chlf. u. Krystallisation des Rückstands aus 80<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. A. lieferte Nadeln, F. 238—240°, die nicht die Fluoresceinrk. zeigten. — Castelamarin besitzt sehr geringe tox. u. pharmakolog. Wrkg. Am auffallendsten ist noch die durch eine Lsg. 1:2000 hervorgebrachte Zusammenziehung der Kranzschlagadern eines freigelegten Säugertierchens, wodurch der Kranzausfluß auf <sup>1</sup>/<sub>3</sub> oder weniger verlangsamt wird. (Journ. Chem. Soc. London 123. 207—10. Febr. 1923. [24/10. 1922.] Capetown, Univ.)

LINDENBAUM.

## E. Biochemie.

### 4. Tierphysiologie.

Walter R. Miles, *Vergleich der Konzentrationen von Alkohol im menschlichen Blut und Harn in Abständen nach der Aufnahme*. An gesunden, an A. gewöhnten Menschen, die vor den Verss. frei von A. lebten, wurde nach der Chromsäuremethode von NICLOUX-WIDMARK nach Genuß von 27,5 g A. in 1 l (I.) oder in 100 ccm (II.) Fl. festgestellt:

A. in 100 ccm Blut nach Minuten in mg:

	20	40	70	120
I. . . . .	18	24	30	30
II. . . . .	28	42	43	36.

Die Konz. im Harn ist 40 Min. bis 2 Stdn. nach Aufnahme um 40—50% höher als im Blut, während der ersten 20—40 Min. etwa gleich oder nur wenig höher. — An A. Gewöhnte resorbieren A. in 2,75<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. Lsg. nicht anders wie Abstinente. — Die Harnmenge beeinflußt die Konz. des A. im Harn nicht nennenswert. — Innerhalb 2 Stdn. werden 1,2—1,6% des aufgenommenen A. mit dem Harn aus-



geschieden. — Die Form der Kurve des Gehalts an A. in Blut oder Harn ist die gleiche, das Maximum fällt zeitlich fast zusammen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 265—319. November. [18/2.] 1922. Boston, CARNEGIE-Inst. of Washington.)

MÜLLER.

Adolf Bickel, *Leberexstirpation und Avitaminose in ihren Beziehungen zum Zuckerstoffwechsel*. Avitaminöse u. entlebte Tiere verhalten sich trotz mancher Ähnlichkeiten wesentlich verschieden. Bei entlebten verhindert oder heilt Glucosezufuhr, wenn auch vorübergehend, die nervösen Intoxikationserscheinungen, bei den avitaminösen befördert sie deren Ausbruch. Bei jenen wirkt Glucose auf das Leben verlängernd, bei diesen verkürzend. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 140—41. 2/2. Berlin, Univ., Pathol. Inst.)

FRANK.

Cyrus H. Fiske, *Die Hydrolyse von Amidin im menschlichen Körper. Vergleich der Stabilität von oberflächenwirksamen Homologen in Beziehung zum Mechanismus der Enzymwirkung*. Werden äquivalente Mengen von Acet-, Propion-, n. Butyr- u. n. Valerianamid subcutan hungernden Katzen verabfolgt, so vermindert sich die Menge des im Harn unverändert ausgeschiedenen Amids progressiv mit Zunahme der C-Atomzahl, was auf mit dieser Zahl zunehmende Hydrolyse im Körper schließen läßt, während in vitro durch Säure zwar Propionamid etwas leichter gespalten wird, die höheren aber viel beständiger sind. Da auch Angaben der Literatur erkennen lassen, daß bei oberflächenaktiven Homologen die Zers. durch Enzyme mit der Zahl der C-Atome zunimmt u. das gleiche für die Adsorbierbarkeit gilt, so nimmt Vf. an, daß das beobachtete Verh. auf die mechan. Adsorption des Substrats durch das Enzym zurückzuführen ist. (Journ. Biol. Chem. 55. 191 bis 220. Febr. 1923. [28/12. 1922.]. Boston, HARVARD Med. School.) SPIEGEL.

T. Addis und D. R. Drury, *Die Menge der Harnstoffausscheidung. V. Die Wirkung des Wechsels der Blutharnstoffkonzentration auf die Menge der Harnstoffausscheidung*. Der Inhalt deckt sich mit dem einer vorläufigen Mitteilung (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 38; C. 1922. I. 1253). (Journ. Biol. Chem. 55. 105—11. Febr. 1923. [8/12. 1922.]. San Francisco, STANFORD Univ. Med. School.)

SPIEGEL.

D. R. Drury, *Die Menge der Harnstoffausscheidung. VI. Die Wirkung sehr hoher Blutharnstoffkonzentrationen auf die Menge der Harnstoffausscheidung*. (V. vgl. vorst. Ref.) Selbst bei Ansteigen der Harnstoffkonz. im Blute bis über 700 mg in 100 ccm bleibt die Proportionalität der Ausscheidung mit jener bestehen. (Journ. Biol. Chem. 55. 113—18. Febr. 1923. [8/12. 1922.]. San Francisco STANFORD, Univ. Med. School.)

SPIEGEL.

A. Gottschalk und W. Nonnenbruch, *Untersuchungen über den intermediären Eiweißstoffwechsel*. I. Mitteilung. *Die Bedeutung der Leber und Muskulatur für den Wiederersatz zu Verlust gegangener Serumproteine*. N, entlebte u. in ihrer Muskelsubstanz reduzierte Frösche verhalten sich nach mäßig starkem Aderlaß hinsichtlich ihres Serumeiweißgehaltes gleich: in der überwiegenden Mehrzahl der Verss. sinkt derselbe innerhalb der in Betracht kommenden Versuchszeit. Diese Abnahme der Serumproteine ist nicht auf Einstrom von W. zu beziehen, sondern eine absol. (Best. der Gesamtblutmenge). Die Erythrocytenwerte sind bei entleerten Fröschen nach Aderlaß als Maß für die Serummenge nicht zu verwenden, da es im Pfortaderquellgebiet zu erheblicher Stauung mit Capillarerweiterung u. Erythrocytenansammlung kommt (Verteilungserythropenie). Zur eindeutigen Beurteilung der Serum- bzw. Blutmenge unter patholog. Bedingungen gesetzter Frösche wird eine Modifikation der *Blutmengenbest.* nach GRIESBACH angegeben. Durch häufige Aderlässe mit nachfolgender Injektion gleicher Mengen von Ringerlsg. läßt sich bei Fröschen der Serumeiweißwert auf  $\frac{1}{4}$  u. weniger herabmindern. Verfolgung

des Refraktometerwerts im Serum zeigt, daß bei n., entlebten u. muskelreduzierten Fröschen in gleicher Weise in den ersten Stdn. ein starker Eiweißstrom, in den folgenden ein langsamer in die Blutbahn einsetzt. Nach dem Verh. der Viscosität zu urteilen, handelt es sich wahrscheinlich vornehmlich um albuminartige Stoffe. Aus den Verss. wird geschlossen, daß der Wiederersatz zu Verlust gegangener Serumproteine nicht an ein Organ gebunden ist, vielmehr eine nahezu ubiquitäre Zellfunktion darstellt. Eine scharfe Trennung zwischen Ausscheidungsorten u. Bildungsstätten von Serumeiweißkörpern ist nicht möglich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 115—32. 31/1. 1923. [2/10. 1922.] Würzburg, Med. Klin.) GUGGENHEIM.

**Lepehne**, *Vergleichende Untersuchungen über den Bilirubin- und Gallensäurestoffwechsel beim Lebergesunden, Leberkranken und Neugeborenen.* Ausführliche Wiedergabe eines Vortrages. (Klin. Wchschr. 1. 2031—34. 7/10. 1922. Königsberg, Univ., Med. Klin.) FRANK.

**W. Arnoldi und S. Ettinger**, *Über Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Blutes nach dem Trinken von Salzlösungen bei Stoffwechselgesunden und Zuckerkranken.* Die Verss. wurden mit natürlichem u. künstlichem Karlsbader Salz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  u.  $\text{Na-Citrat}$ , durchgeführt. Ein erhöhter Blutzuckerspiegel wird fast ausnahmslos sehr stark gesenkt, ein besonders niedriger Anfangsgehalt des Blutzuckers nicht selten erhöht. Der  $\text{NaCl}$ -Gehalt des Blutes nicht diabet. Personen wird häufig vermehrt, der von Zuckerkranken oft stark vermindert. Die alveolare  $\text{CO}_2$ -Spannung wird für kürzere oder längere Zeit gesenkt, der Blutdruck kaum beeinflußt. Die Serumeiweißkonz. u. die Erythrocytenzahlen werden vorübergehend u. geringfügig vermindert. Die verschiedenen Salzlsgg. zeigten in ihrer Wrkg. auf obige Faktoren keine prinzipiellen Unterschiede. (Klin. Wchschr. 1. 2032—84. 14/10. 1922. Berlin, Charité, II. med. Klin.) FRANK.

**Gerhart Zimmer**, *Silicium als Reizmittel.*  $\text{SiO}_2$  ist als Reizmittel in vorsichtiger Dosierung für die therapeut. Beeinflussung chron. Gelenkerkrankungen sehr geeignet. Verwendet wurde eine hochdisperse, kolloide  $\text{SiO}_2$ -Lsg. (BÖHRINGER u. SÖHNE). (Münch. med. Wchschr. 70. 233—36. 23/2. Berlin, Univ., Chirurg. Klin.) FRANK.

**H. Leo, H. von Carnap und W. Hesse**, *Über die entzündungswidrige Wirkung der Kieselsäure und ihre Beeinflussung durch Calcium.* Lösliche  $\text{SiO}_2$ -Präparate, vor allem ein kolloides Präparat (HEYDEN 313), zeigten nach oraler u. parenteraler Verabreichung an Kaninchen gegenüber der durch Senföleinträufelung erzeugten Conjunctivitis eine entzündungshemmende Wrkg. Bei gleichzeitiger oraler Eingabe des ebenfalls entzündungswidrigen  $\text{CaCl}_2$  wird die Wrkg. des  $\text{SiO}_2$  eher abgeschwächt, offenbar infolge B. einer unl. Verb. Dagegen zeigt sich ein deutlicher Synergismus, wenn beide Substanzen an verschiedenen Körperstellen einverleibt werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 133—44. 31/1. 1923. [8/10. 1922.] Bonn, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**H. E. Lorenz**, *Zur Theorie der Calciumwirkung bei spasmophilen Zuständen.* Vf. hält im Gegensatz zu GYÖRGI (Klin. Wchschr. 1. 1399; C. 1922. III. 738) die direkte erregbarkeitsmindernde Wrkg. des Ca für wahrscheinlich, stellt aber nicht in Abrede, daß die Ca-Therapie der Tetanie auch indirekt auf dem Wege der  $[\text{H}^+]$  u. dadurch bedingter verbesserter Ca-Retention auf den tetan. Symptomenkomplex günstig einwirken kann. (Klin. Wchschr. 1. 2043—44. 7/10. 1922. Breslau, WENZEL-HANCKE-Krankenlh.) FRANK.

**William Salant und Nathaniel Kleitman**, *Studien über die Wirkung von Barium.* Bei n. Herzaktion fehlt die Ba-Wrkg. oft, sie ist stets deutlich bei geschädigtem, langsam schlagenden Herzen. Nach  $\text{HgCl}_2$ -Schädigung sieht man beim Schildkrötenherzen Reizung, Beschleunigung, beim Froschherzen keine Frequenzzunahme u. weitere Abnahme der Kontraktionen. Nach *Aconitin* erzeugt Ba:

Regularisierung u. Verlangsamung des unregelmäßigen, schnellen Herzschlages, deutlicher beim Frosch als bei der Schildkröte. — Am isolierten Katzendarm erzeugt Ba nach Aconitinlähmung Reizung. — Cocain wirkt zusammen mit Ba synergist., ist bei getrennter Darreichung ohne Einfluß auf Ba-Wrkg. — Ba kann also Reizung u. Lähmung bewirken, vielleicht sekundär durch verschiedenartige Veränderung der Zellpermeabilität für verschiedene Ionen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 247—63. Nov. [18/2.] 1922. Augusta, Univ. of Georgia.) MÜLLER.

G. Reif, *Über die Giftigkeit des Methylalkohols*. Anlässlich einer Reihe von Vergiftungsfällen durch Methylalkohol in Hamburg konnte festgestellt werden, daß nicht etwaige fremde Beimengungen, sondern der „chemisch reine“ Methylalkohol infolge seiner hohen u. spezif. Giftigkeit die schweren Erkrankungen verursacht hat. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 183—84. 9/2. Reichsgesundheitsamt.) FRANK.

Carl Tigerstedt und L. Kallioinen, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Alkoholkonzentration auf die Leistungsfähigkeit der Muskeln*. Die Vers. zeigen die starke Abhängigkeit der Verminderung des Vermögens zur Entw. grober Muskelkraft von der Konz., in welcher der A. genossen wird. (Skand. Arch. f. Physiol. 43. 87—92. Helsingfors, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

A. Mahnert und H. Zacherl, *Die Behandlung des Röntgenkaters mit hypertonicen Lösungen*. Zugleich ein Beitrag zur Frage ihrer Wirkung. Hochkonz. Traubenzuckerlsgg. vermögen, ebenso wie hyperton. NaCl-Lsgg., den Röntgenkater zu beseitigen. (Wien. klin. Wchschr. 36. 129—30. 15/2. Graz, Univ., Frauenklinik.) FRANK.

W. H. Wirth, *Erfahrungen mit Tonophosphan*. Tonophosphan, ein dialkylaminoarylphosphinigsäures Na (Herst. CASSELLA), kommt in Ampullen zu 0,005 u. 0,01 g in den Handel, ist ein ungiftiges, gut dosierbares u. einen anscheinend spezif. Einfluß auf die Wachstumsvorgänge am Knochensystem besitzendes P-Präparat. „Tonophosphan-neu“ enthält noch eine Methylgruppe u. soll die Injektionen schmerzlos gestalten. (Münch. med. Wchschr. 70. 207—9. 16/2. Frankfurt a. M., Univ., Klin. f. orthopäd. Chirurgie.) FRANK.

Hans Schmidt, *Neue Beobachtungen über die Reaktionsenergie organischer Arsen- und Antimonverbindungen in Beziehung zu ihrer verschiedenen biologischen Wirkung*. Nach Vf. ist einer der Gründe, welche die erhöhte Wirksamkeit des an C gebundenen 5wertigen Sb hervorrufen, in dem leichteren Übergang in die wirksame 3wertige Stufe durch reduzierende Einflüsse in den Geweben zu suchen. Zur direkten Applikation eignen sich die milder wirkenden 5wertigen Sb-Verbb. viel besser als die 3wertigen, bei denen schon die örtliche Reizwrkg. hindernd im Wege steht. (Klin. Wchschr. 2. 352. 19/2. 1923. [Sept. 1922.\*] Dresden.) FRANK.

C. G. Santesson, *Versuche über die Wirkungsweise des Neosalvarsans*. (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 32. 405; C. 1915. I. 556.) Die durch Braunfärbung der Lsg. gekennzeichnete Zers. des Präparats durch  $H_2O_2$  wird in vitro durch Blut u. Hämoglobin schon in winzigen Mengen stark beschleunigt, wenig oder gar nicht durch Organextrakte, Serum oder Blutkörperchenstromata, um so weniger, je weniger Hämoglobin diese Agenzien enthalten. Je rascher die Zers. des As-Präparates stattfindet, um so schwächer wird die Entw. von  $O_2$ . Leberextrakt scheint jenes dadurch zu schützen, daß es durch seine wirksame Katalase das vorhandene  $H_2O_2$  sehr rasch zers.; Erwärmung von Blut oder Hämoglobin bis 72—75° hebt die Katalasewrkg. auf  $H_2O_2$  vollkommen auf, die beschleunigende Wrkg. auf Zers. von Neosalvarsan nicht, die sogar durch Kochhitze nicht ganz beseitigt wird. KCN hemmt beide Wrkgg.; KJ u. mehr noch kolloidales Metall (Kollargol) beschleunigen die Zers. von Neosalvarsan durch  $H_2O_2$ , wie Hämoglobin, auch hier hemmt KCN. Im Tierorganismus ruft kurz nach einer Hämoglobininjektion injizierte Lsg.

von Neosalvarsan (0,06 g pro kg) keine Giftwrkg. hervor, wohl aber, wenn (ohne vorherige Einführung von Hämoglobin) durch  $H_2O_2$  schwach zers. Neosalvarsanlg. verwendet wird. Offenbar fehlen im Blute des lebenden Tieres meist die Bedingungen für rasche Zers. (Skand. Arch. f. Physiol. 43. 55—76. 1923. [Dez. 1922.], Stockholm, Karolin. mediko-chirurg. Inst.) SPIEGEL.

**M. Kireeff**, *Arsalytbehandlung des Rückfallfiebers und der Malaria. Arsalyt* wird intravenös gut vertragen u. ist dem Neosalvarsan zur Behandlung des Rückfallfiebers gleichwertig zur Seite zu stellen. (Münch. med. Wchschr. 70. 244—45. Moskau, SOLDATENKOWSches Krankenh.; Bakteriolog. Zentrale d. Dtsch. Roten Kreuzes.) FRANK.

**Charles M. Gruber**, *Die Wirkung von Epinephrin auf ausgeschnittene Streifen des Verdauungskanals des Frosches.* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 61. 475; C. 1922. III. 1144.) Der Längsmuskel des Ösophagus reagiert auf Suprarenin feiner als der Ringmuskel. Schwache Konz. bewirkten tonische Kontraktion, starke Erschlaffung, ebenso am Magen, Dünndarm, Rectum u. der Kloake. Meist antwortet der Leocoecalsphinkter auf Suprarenin mit ton. Kontraktion, seltener mit Erschlaffung. — Darm, Rectum, Kloake sind empfindlicher als Ösophagus. — Gelegentlich sieht man rhythm. Kontraktionen. — Änderungen von  $p_H$  beeinflussen die Suprareninwrkg. nicht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 321—57. Dez. [27/2.] 1922. St. Louis, WASHINGTON-UNIV. Med. School.) MÜLLER.

**S. Loewe**, nach zum Teil gemeinsam mit **Alexandra Loeper** und **Werner Faure** unternommenen Versuchen, *Über cyclische Seitenkettenäthylamine. Die pharmakologischen Wirkungen einiger neuer Pyrogalloläthylaminoverbindungen.* Es wurden die Chlorhydrate der folgenden, von O. HINSBERG hergestellten Amine untersucht: 1. *Pyrogalloläthanolamin*, 2. sein *Trimethyläther*,  $(CH_3O)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , 3. *Hexamethyldipyrogalloläthylamin*,  $[(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2]_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , 4.  $\beta$ -*Amino- $\alpha$ -oxy-(2-amino-4-oxyphenyl)-äthan*, 5. *Gallsäureäthanolamin*, 6. *Diamylderiv.* von 1, 7. *Didioxy-naphthalinäthylamin*  $[(HO^{2,3})_2C_{10}H_6]_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , 8. *Dioxydiphenyläthylamin*,  $(HO^4 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . Von ihnen zeigte nur 3. das Vermögen, den Blutdruck zu steigern, aber mindestens 1000fach schwächer als Adrenalin u. qualitativ von dessen Wrkg. deutlich verschieden, 1. hat nur in der Nähe der tödlichen Grenzdosis Wrkg. auf Blutdruck, u. zwar herabsetzende, 4. u. 5. keine. In Wrkg. auf den Uterus sind alle 8 Stoffe dem Adrenalin entgegengesetzt. Dabei wirkt 3. wieder am stärksten, es folgen 1., 8. u. 5., dann in mehr oder weniger breitem Abstände 7., 2., 4. u. 6. Irgendwelche Regelmäßigkeit der Beeinflussung der Wrkg. durch die Art der Substitution läßt sich danach in dieser Gruppe von Aminen nicht feststellen. (Skand. Arch. f. Physiol. 43. 215 bis 243. Dorpat, Pharmakol. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

**A. L. Tatum** und **B. A. Cutting**, *Die Wirkung von Chinin auf die Zuckermobilisierung und sein Einfluß auf die Glykogenolyse.* Nach 0,05—0,2 mg Chinin pro kg nimmt der Blutzucker bei Kaninchen zu. Nach Splanchnicusdurchschneidung fehlt die Hyperglykämie, ebenso nach Entnervung der Nebennieren. Chinin wirkt also zentral erregend u. dadurch auf die Zuckermobilisierung. — Bei erhaltener Nebenniereninnervation ist nach Chinin die Alkalirserve meist erhöht, nach Entnervung vermindert, gleichzeitig Hypoglykämie vorhanden. Acidose spielt weder bei Chinin noch bei Suprarenin mit. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 393—403. Dez. [23/3.] 1922. Univ. of Chicago.) MÜLLER.

**Chauncey D. Leake**, *Die Wirkung von Morphium auf das Brechzentrum des Hundes.* Morphium reizt zuerst, lähmt dann das Brechzentrum. *Emetin* u. *Apo-morphin* sind in diesem Stadium unwirksam. Erschöpfung des Zentrums ist dabei nicht die Ursache, sondern wie beim Atem- u. Vaguszentrum die typ. Morphium-

lähmung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 359—64. Dez. [1/3.] 1922. Univ. of Wisconsin.) MÜLLER.

Konrad Zucker, *Die Wirkung des Physostigmins auf den quergestreiften Muskel.* (Ein Beitrag zur Tonusfrage.) Verss. an Fröschen, Hunden, Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen und Tauben führten zu folgenden Feststellungen: Die fibrillären Muskelzuckungen treten stets nur in Gemeinschaft mit einer Steigerung des Muskeltonus auf. Steigerung des Tonus ist das Primäre. Tonussteigerung ohne Muskelzittern als Folge der Physostigminvergiftung wird beobachtet beim n. Frosch und bei der Taube einige Zeit nach Nervendurchschneidung. Auch am Frosch treten fibrilläre Zuckungen durch Physostigmin auf, wenn er künstlich an wärmere Temp. gewöhnt ist. Atropin hebt Tonussteigerung, daher auch fibrilläre Zuckungen immer auf, mit Ausnahme der Tonussteigerung am entnervten Muskel, die aber auch sonst von der entsprechenden Erscheinung am n. Muskel abweicht. Zuweilen bewirkt Atropin am Anfang eine starke Zunahme der fibrillären Zuckungen (ohne vermehrte Tonussteigerung) am Physostigminmuskel. Curare in größeren Dosen hebt Tonussteigerung u. Muskelzittern auf, doch langsamer als Atropin, ebenso Nervendurchschneidung an den Muskeln von Frosch u. Taube. Narkotisierte Tiere können weit höhere Physostigmindosen vertragen. Tiefe Narkose hebt an allen Tierarten die Muskelwrkg. des Physostigmins reversibel auf, isolierte „periphere Narkose“ nicht. Jene führt jedoch auch zum Schwinden der Physostigminwrkg. an Säugetiermuskeln, deren Nerv durchschnitten ist. Bei leichterer Narkose können sich Tonussteigerung u. fibrilläre Zuckungen noch vor ihrem spontanen Auftreten an eine durch elektr. Reizung bedingte Zuckung für kürzere Zeit anschließen. Adrenalin ist ohne erkennbaren Einfluß auf die Muskelwrkg. des Physostigmins. In Muskeln, die durch den Nerven mit dem Zentrum zusammenhängen, doch durch Massenligatur aus dem Kreislauf ausgeschaltet sind, treten keine Physostigminsymptome auf, wenn das Gift im übrigen Körper kreist und wirkt. Die bekannte Erregbarkeitssteigerung für elektr. Reize zeigt sich bei direkter Reizung konstant unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen, bei indirekter Reizung nur, solange der Nerv intakt ist u. keine tiefe Narkose besteht. Bei leichter Narkose tritt nach Physostigminapplikation eine deutlich meßbare Erregbarkeitssteigerung zeitlich wesentlich früher auf als die anderen Muskelsymptome. Die Zuckungshöhe des indirekt gereizten Physostigminmuskels ist bei Überschreitung der Reizschwelle sofort (ganz oder fast) maximal. Enthirnte physostigminierte Frösche weisen anfangs sehr vermehrte, später verminderte Erregbarkeitssteigerung auf. Der künstlich erwärmte Frosch verfällt nach Physostigmingabe alsbald in einen narkot. Zustand, der während seiner Dauer das Auftreten der Muskelsymptome wie eine andere Narkose verhindert. Langsames Abquetschen des N. radialis der Taube bewirkt in den von ihm versorgten Muskeln Tonussteigerung u. fibrilläre Zuckungen während der Dauer der Abquetschung. Durch Frieren hervorgerufene Muskelzuckungen u. Rigidität am Hunde werden durch Atropin nicht beeinflußt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 28—62. 31/1. 1923. [4/8. 1922.] Göttingen, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Planelles und F. F. Werner, *Druckpuls der Arteria carotis und Elektrokardiogramm bei langsamer intravenöser Infusion von Digitalisstoffen.* An Katzen werden durch langsame intravenöse Infusion verschiedener Digitalisstoffe — Digitalin, Gitalin, Strophanthin, Scillaren — in Menge von etwa 30% der tödlichen Dosis noch keinerlei Schadenwrkgg. am Herzen und Kreislauf verursacht, demnach werden in diesem Bereich der Digitalismengen die sogenannten therapeut. Dosen zu suchen sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 21—27. 31/1. 1923. [5/7. 1922.] Freiburg i. Br., Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Max Rosenberg, *Über die wechselseitige Beeinflussung von Blut- und Harn-*

*zucker durch Phlorrhizin bei Zucker- und Nierenkranken.* Diabetiker zeigen vielfach eine stärkere Phlorrhizinkr. als Gesunde, indem die Glykosurie u. Hypoglykämie bei ihnen verlängert u. vermehrt sind. Die Stärke der Kr. ist unabhängig von der Schwere u. Dauer des Diabetes; der Blutzuckersturz pflegt bei hohen Blutzuckerwerten im allgemeinen stärker zu sein als bei niedrigen u. ist nicht als ausschließliche Folge der Glykosurie zu erklären. Bei Nierenkranken mit n. oder wenig geschädigter Nierenfunktion verhalten sich Blut- u. Harnzucker wie bei Gesunden. Bei schwererer Niereninsuffizienz u. Rest-N-Erhöhung über 1 g %<sub>100</sub> sinkt die Phlorrhizinglykosurie auf subn. Werte oder bleibt ganz aus, während der Blutzucker meist, aber nicht regelmäßig, ansteigt. (Klin. Wchschr. 2. 342—45. 19/2. Charlottenburg-Westend, Städt. Krankenh.)

FRANK.

**Robert Koch, Beeinflussung septikämischer Prozesse durch Proteinkörpertherapie.** Bei experimentell erzeugten, akut verlaufenden septikäm. Infektionen gelingt eine günstige Beeinflussung durch vorherige Einverleibung eines Proteinkörperpräparates nicht mit Sicherheit. Bei schnellem Verlauf der Infektion (Tod innerhalb der ersten 24 Stdn.) scheint in vielen Fällen eine Aktivierung der Erreger erfolgt zu sein. Vf. weist auf die Schwierigkeiten hin, bei unspezif. Therapie gerade die Dosis zu treffen, welche die Abwehreinstellungen des Körpers anregt. (Münch. med. Wchschr. 70. 206—7. 16/2. Erlangen, Bakteriolog. Unters.-Anstalt.)

FRANK.

**Arthur L. Tatum, Pikrotoxinhyperglykämie.** Bei Kaninchen erzeugen krampf-erregende Dosen von Pikrotoxin Glykogenolyse, Hyperglykämie. Sie fehlt, wenn die Nebennieren entnervt sind. Diese sind also an der Steigerung des Kohlenhydratabbaus beteiligt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 385—92. Dez. [23/3.] 1922. Univ. of Chicago.)

MÜLLER.

**Friedrich Franz Friedmann, Heilimpfung der Aktinomykose.** Bericht über Heilungen menschlicher Aktinomykose durch Schildkrötentuberkelbacillen. (Münch. med. Wchschr. 70. 176. 1/2. Berlin, FRIEDMANNs Tuberkulose-Inst.)

FRANK.

**Lührs, Einwirkung auf Migraine bei Frauen durch Sexualoptone (Merck).** Durch intramuskuläre Injektionen von *Corpus luteum-Opton* u. *Placenta-Opton* (Merck) wurden gute Erfolge erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 150. 2/2. Lindenfels [Odenwald].)

FRANK.

**J. Wilhelm, Die Hormontherapie der sexuellen Impotenz und Neurasthenie.** Bericht über günstige Erfolge mit *Testiglandol*, einem Hormonpräparat. (Wien. med. Wchschr. 73. 413—14. 17/2. Wien.)

FRANK.

**Arthur B. Cushny, Kumulative Wirkung von Cobragift.** Bei mehrfacher intravenöser Injektion kumuliert Cobragift so stark, daß  $\frac{1}{5}$  der minimal letalen Dosis tötet. Dies scheint von der langsamen Entgiftung oder Ausscheidung des Giftes herzurühren, das noch 1 Monat nach der Injektion sich in den Geweben nachweisen ließ, ohne daß das Kaninchen krank war. Curarin wirkt dann in minimaler Dosis ebenso wie Cobragift, das anscheinend wie jenes in den Nervenendigungen verankert wird, tödlich. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 233—46. Nov. 1922. Edinburgh, Pharmakol. Dep.)

MÜLLER.

**Wm. de B. Mac Nider, Natürlich nephropathische Tiere. Die Brauchbarkeit einer alkalischen Lösung, um die Menge der färbbaren Lipide zu beeinflussen, die in der Niere nach Anwendung eines Narkotikums erscheinen.** Intravenöse Injektion von 25 ccm 0,9%<sub>100</sub>ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. pro kg bewirkt bei nierenkranken Hunden 2 Stdn. lang Zunahme der Alkalireserve im Blut. Mkr. Prüfung der HENLEschen Schleife u. Tubuli contorti ergab Fehlen der sonst mit Scharlach-R färbbaren Lipide. Werden die Tiere 2 Stdn. lang mit Ä. narkotisiert, so sinkt nach Alkaliinfusion die Alkalireserve des Blutes nicht. Infusion von 25 ccm 0,9%<sub>100</sub>ig. NaCl-Lsg. ist wirkungslos; danach bewirkt Ä. außerdem Abnahme der Harnmenge. — Nach

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Ä. fehlen die Lipoide in den Nierenepithelien, die Niere reagiert stark auf Diuretica wie *Theobromin*. Nur bei 2 von 12 Tieren fehlte die günstige Alkaliwrkg. in jeder Hinsicht. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 365—84. Dez. [10/3.] 1922. Univ. of North Carolina.) MÜLLER.

Hermann Schützer, *Über intravenöse Narkose*. Empfehlung der intravenösen *Isopropyläthernarkose*, die bei geringer Menge u. leichter Dosierbarkeit des Narkotikums für die Kranken äußerst angenehm ist u. als eine belebende, analept. Narkose bezeichnet werden kann. (Münch. med. Wchschr. 70. 270—72. 2/3. München, Univ., Frauenklin.) FRANK.

Hans Bohn, *Experimentelle Studien über die diuretische Wirkung des Novasurols*. (Berl. klin. Wchschr. 2. 352—53. 19/2. — C. 1923. I. 1139.) FRANK.

Ed. Birt, *Yatren und Amoebenruhr*. Mit *Yatren* wurden bei Amoebenruhr gute Erfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. 70. 205—6. 16/2. Schanghai, Paulum-Hosp.) FRANK.

Fr. Kindt, *Zur Behandlung mit Yatren-Casein*. In der Reizkörpertherapie chron. Gelenk- u. Muskelerkrankungen u. Neuralgien ist *Yatren-Casein* als mildes Reizmittel anzusehen, das nur geringe Allgemeinrkk. auslöst und keine Schmerzen an der Injektionsstelle verursacht. Roborierende Wrkg. wurde nicht beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 220—21. 16/2. Aachen, Landesbad d. Rheinprov.) FR.

Frieda Becher-Rüdenhof, *Ein Beitrag zur Behandlung der Oxyuriasis*. Gegen Oxyuriasis bewährt sich *Antoxurin*, als wirksamen Bestandteil *Dichlorbenzol* enthaltend. Die Pillen mit je 0,05 *Dichlorbenzol* sind keratiniert, um erst im Darm ihre Wrkg. zu entfalten. (Wiener klin. Wchschr. 36. 165—67. 1/3. Wien, Allgem. Poliklin.) FRANK.

B. Stoffel und E. Schwab, *Über ein neueres Eisenarsenpräparat in kolloidaler Lösung*. Bericht über Verss. mit Präparat 456 (Firma HEYDEN), einem Gemisch von elektrokolloidalem Fe u. As. Die klare, braune Fl. enthält 0,05% Fe u. 0,025% As, außerdem 0,4% Kresol u. wird subcutan injiziert. Bei reiner Chlorose wurden gute Erfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. 70. 174—75. 9/2. Frankfurt a. M., Hospit. z. heil. Geist.) FRANK.

Wilhelm Kerl, *Salvarsanschäden*. I. Teil einer klin. Abhandlung über Salvarsanschäden u. deren vermutliche Ursachen. (Wien. med. Wchschr. 73. 425—29. 24/2.) FRANK.

Wilhelm Wechselmann, Georg Lockemann und Werner Ulrich, *Über den Arsengehalt von Blut und Harn nach intravenöser Einspritzung verschiedener Salvarsanpräparate und seine Beziehungen zu den Salvarsanschädigungen*. Alle verwendeten Chemikalien müssen vollkommen As-frei sein. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde durch Dest. aus Jenzer Glaskolben, die  $\text{HNO}_3$  unter Zusatz von 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch zweimaliges Dest. aus einer Porzellanretorte, der Eisenammoniakalaun durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Die  $\text{NH}_3$ -Lsg. wurde mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd geschüttelt u. über Eisenhydroxyd in einer Flasche aufbewahrt. Mittels dieser gereinigten Fe- u.  $\text{NH}_3$ -Lsgg. wurden die Alkalinitrate von den letzten Spuren As befreit. Nach Zerstörung der organ. Substanz mit As-freiem Säuregemisch (nach vorherigem Eindampfen mit As-freiem Salpetergemisch) wird das As durch Adsorption mit Eisenhydroxyd gefällt. Meist genügen zwei hintereinander ausgeführte Fällungen. In den ausgewaschenen Ndd. wird im MARSHESchen App. das As durch Vergleichung des As-Spiegels mit einer Reihe von N-Spiegeln quantitativ bestimmt. Der As-Gehalt im Blut u. Harn nach intravenöser Einspritzung verschiedener Salvarsanpräparate scheint einerseits von der chem. Natur des verwendeten Präparates, andererseits von den Aufspeicherungs- u. Ausscheidungsvermögen des Organismus abzuhängen. Bei *Na-Salvarsan* u. *Neosilbersalvarsan* verschwand das As durchweg viel schneller aus dem Blut als bei *Neosalvarsan*,

*Sulfoxylat* u. *Ag-Salvarsan*. Stark verzögerte Ausscheidung scheint schädigend auf den Organismus einzuwirken. Die Frage, ob u. wie das in den Organen gebundene As wieder in den Blutkreislauf eintritt, konnte aus den Unterss. nicht entschieden werden; wesentliche Heilwrkg. ist den später wieder in den Blutkreislauf gelangenden As-Verbb. kaum zuzuschreiben. Für die Toxizität des Salvarsans haben solche kleinere Mengen wohl keine Bedeutung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 142. 163—94. 15/2. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb., Inst. ROBERT KOCH.) FRANK.

**Hans Th. Schreus** und **Alfred Holländer**, *Wie lange und in welcher Konzentration verbleibt Salvarsan im menschlichen Blut?* Länger als 3 Stdn. nach der Injektion konnte in keinem Falle Salvarsan im Blutserum nachgewiesen werden. Der Abfall der Konz. ist durchaus regelmäßig, individuelle Anlagen scheinen auf ihn von sehr geringem Einfluß zu sein, desgleichen Höhe der Einzelinjektionen u. wiederholte Injektionen. Die verschiedenen Salvarsanpräparate (Neosalvarsan, Salvarsan-Na, Neosilbersalvarsan-Na) ließen keine merkliche Verschiedenheit in der Schnelligkeit des Abfalls erkennen. (Klin. Wchschr. 1. 2089—92. 14/10. 1922. Bonn, Univ., Hautklin.) FRANK.

**Hugo Müller**, *Weitere Versuche der Syphilisbehandlung mit Wismut*. II. Mitteilung. (I. vgl. Münch. med. Wchschr. 69. 547; C. 1922. III. 191.) Weiterer Bericht über Verss. mit bekannten französ. u. deutschen Bi-Präparaten. Letztere sind noch nicht genügend durchgeprüft, um allgemein angewandt werden zu können. (Münch. med. Wchschr. 69. 1659—61. 1/12. 1922. Mainz, Städt. Krankenh., St. Rochus-spital.) FRANK.

**Julius Voehl**, *Zur Therapie der Syphilis mit Wismutpräparaten*. Das Bi ist dem Hg an Wrkg. überlegen, kommt aber dem Salvarsan nicht gleich. Es kann demnach nur bei gegen As, Hg u. J resistenten Fällen in Frage kommen. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 210—12. 16/2. 1923. [14/12.\* 1922.] Frankfurt a. M., Univ., Dermat. Klin.) FRANK.

**Fritz Mraz**, *Über Behandlung der Syphilis mit Wismutpräparaten*. Bericht über klin. Erfolge mit *Bismogenol*, *Trépol* u. *Neotrépol*, kombiniert mit Neosalvarsan. (Wien. klin. Wchschr. 36. 146—47. 22/2. Klosterneuburg-Wien, Heilanst.) FRANK.

**M. U. C. Karl Junkmann**, *Beiträge zur Pharmakologie der Leistung des isolierten Froschherzens*. Verss. an isolierten n. u. experimentell geschädigten Froschherzen führten zu folgenden Ergebnissen: *Coffein* u. *Adrenalin* wirken an n. Herzen durchweg leistungssteigernd, offenbar vermöge ihres doppelten Angriffspunktes, einerseits an der Muskulatur, andererseits an der Reizbildung. *Digitalisstoffe* erzeugen keine Erweiterung der Diastole oder Verstärkung der Systole am n. Herzen. Die in kleinen Gaben zu beobachtende Vergrößerung des Pulsvol. ist bedingt durch die gleichzeitige Verlangsamung. Eine Verstärkung der Systole findet bloß bei Minderung der Diastole statt u. umgekehrt. *Digitalisstoffe* sind fördernd wirksam nur an Herzen, deren Leistung in bestimmter Weise (erhöhte Anfangsspannung, Ca-Mangel, Chinin u. Campher) herabgesetzt wurde. Diese Leistungssteigerung ist bedingt durch Vergrößerung des Pulsvol. ohne Änderung der Frequenz. *Campher* kann in kleinsten Gaben am n. Herzen die Leistung verbessern, meist durch geringe Vergrößerung des Pulsvol. ohne Beeinflussung der Frequenz. Halbwegs größere Konz. bewirken sehr rasch starke Leistungsminderung, fast immer vorübergehend u. je nach Größe der verwendeten Konz. von teilweiser oder vollständiger Erholung gefolgt. Bei kleinsten Konz. kann eine Periode der Leistungssteigerung nachfolgen. In dieser Zeit der Erholung verursacht Durchleiten von n. Ringerlag. fast regelmäßig, oft sehr erhebliche Leistungsminderung mit nachfolgender Erholung, also die gleichen Erscheinungen wie bei Zufuhr von Campher. Dadurch charakterisiert sich der Campher als Potentialgift. Verbesserungen der



Leistung bewirkt er bei den Schädigungen durch Chloralhydrat u. A. durch Vergrößerung der Pulsvoll., beim Chloralhydrat auch der Frequenz, wenn überhaupt eine Leistungssteigerung eintritt. — Aus diesen Feststellungen wird im wesentlichen gefolgert, daß Coffein u. Adrenalin unter allen Umständen eine Leistungsförderung herbeiführen, Digitalisstoffe nur unter bestimmten patholog. Verhältnissen wirken, die Wrkg. des Camphers unsicher ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 63—104. 31/1. 1923. [28/7. 1922.] Prag, Pharmakol. Inst. d. Dtsch. Univ.) GÜ.

**Hans Hoffmann**, *Über die Wirkung verschiedener Digitalissubstanzen und Blätterpräparate auf das isolierte Froschherz bei Kalkmangel*. Das durch Ca-freie Ringerlsg. stillgestellte Froschherz wird durch die reinen Digitalisglucoside Strophanthin, Cymarin, Verodigen, Digitalein u. Digitoxin gar nicht oder nicht zum regelmäßigen Schlagen gebracht. Ca-arm ernährte Herzen werden durch die Digitalisglucoside sehr bald tox. beeinflußt, was sich durch Unregelmäßigkeit des Herzschlages, Pulshalbierung zu erkennen gibt. Bei den durch Ca-freie Ringerlsg. diastol. stillgestellten Herzen bewirken Blätterpräparate, Digi purat u. Liquidalis, Wiederherst. des Herzschlages u. führen, wenn auch unter Pulsverlangsamung, die Amplitudenhöhe zur ursprünglichen Größe zurück. Wenn nach Wiederherst. des Herzschlages ein Füllungswechsel mit Ca-freier Ringerlsg. vorgenommen wird, so wird bei den Blätterpräparaten das Herz nicht mehr zum diastol. Stillstand gebracht. Bei mehrmaligem Wechsel kann sogar ein Abfall der Amplitudenhöhe fast vollkommen vermieden werden, was auf Fixation der Digitalissubstanzen im Herzen beruht u. mit der bekannten Erscheinung der Cumulierung Hand in Hand geht. Von den untersuchten reinen Glucosiden zeigten die stärkste Fixation Digitoxin u. Digitalein, die geringste Gitalin (Verodigen). Es scheint sicher, daß die Präparate, welche Glucoside in ursprünglicher Form enthalten, stärkere u. qualitativ andere Wrkg. entfalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 105—14. 31/1. 1923. [2/10. 1922.] Halle-Wittenberg, Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Carl Robert**, *Ergebnisse in der Anwendung einer neuen Darreichungsweise der Digitalis unter Beseitigung unerwünschter Nebenwirkungen in Form der Digi-strophan-Drageés*. Die in diesen Drageés (Herst. GOEDECKE & Co., Berlin) vorhandene Kombination mit Strophanthus führt nach Vf. zu längerem Anhalten der Digitaliswrkg., während das zugesetzte Cocain (0,0075 g) die Nebenwrkgg. auf den Verdauungskanal weitgehend ausschaltet. (Therapie d. Gegenwart 64. 40. Januar. Bad Steben.) SPIEGEL.

**L. Rebaudi**, *Das Paraffinspritzverfahren bei Verbrennungen*. Auf die vollkommen asept. vorbehandelten Brandwunden wird mittels eines einfachen Zerstäubers durch Wärme fl. gemachtes Paraffin zerstäubt. Sofortige Milderung der Schmerzen u. schnellere Heilung. (Münch. med. Wehschr. 70. 179. 9/2. Halle, Univ., Chirurg. Klinik.) FRANK.

**Fabre und Lesure**, *Über einen unvermuteten Vergiftungsfall infolge Genusses von oeufs à la neige*. Beschreibung eines Vergiftungsfalles nach dem Genusse von solchen Eiern, von denen eines grünlich war. Toxikolog. ließen sich Alkaloide oder Ptomaine nicht nachweisen. Anaphylaxie war ausgeschlossen. Ein mit  $\frac{1}{10}$  mg des äth. Auszuges aus den Speiseresten geimpftes Meerschweinchen starb 30 Stdn. nach der Infektion ohne Convulsion u. Paralyse. Der Fall blieb ungeklärt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 27. 161—66. 1/3.) DIETZE.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**Arnold Rice Rich**, *Über die Bilirubinbildungsfähigkeit der Milz*. Verss. ergeben, daß der Milz keine beherrschende oder spezif. Rolle bei der B. von Bilirubin zukommt. (Klin. Wehschr. 1. 2079—82. 14/10. Wien, Univ., 1. med. Klinik.) FRANK.

**A. Bittorf**, *Über die Pigmentbildung bei der Addisonschen Krankheit.* Die Pigmentbildung in der Haut bei ADDISONscher Krankheit ist auf eine Vermehrung der Oxydase zurückzuführen. (Münch. med. Wchschr. 70. 230—32. 23/2. 1923. [Dez.\* 1922.] Breslau, Univ., Med. Poliklin.) FRANK.

**Henri Piéron**, *Von den Gesetzen des anfänglichen chromatischen Ungleichgewichtszustandes und von dem Vorwiegen der chromatischen Diffusion bei der Leuchterregung der Retina.* (Mechanismus der Erzeugung der subjektiven Farben von Fechner-Benham.) (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [3] 7. 199; C. 1923. I. 1098.) Läßt man einen Kreis mit abwechselnd weißen u. schwarzen Sektoren rotieren u. bringt auf dem weißen Sektor kleine Teilringe an, so zeigen diese eine Färbung. Die Farben sind dadurch bedingt, daß die Lichteindrücke verschiedener Farbe subjektiv zu ihrer Ausbildung eine verschiedene Zeit erfordern. Am schnellsten entwickelt sich der Eindruck des Rot, dann der des Grün, endlich der des Blau. Beim Auslöschen des Eindrucks verschwindet das Blau am langsamsten, das Rot am schnellsten. Es dauert also eine gewisse Zeit, ehe sich die verschiedenen Farben auf der Retina ins Gleichgewicht setzen. Daneben spielt bei der Erscheinung eine Diffusion des Lichteindrucks von einem Teil der Retina auf seine Nachbarschaft eine Rolle. (C. r. soc. de biologie 86. 922—25. 6/5. 1922.) BYK.

**Edward Tolstoi**, *Der durch die Methode von Bell und Doisy bestimmte anorganische Phosphor des Serums und Plasmas von 91 normalen Erwachsenen.* Tabellar. Anführung einer Anzahl der Ergebnisse, die für Vergleich mit patholog. Fällen von Wert sein können. Es ergibt sich danach ein Gehalt von 2,5—3,3 mg P in 100 ccm Plasma oder Serum. 2 mg K-Oxalat je ccm Blut stören die Best. nicht. (Journ. Biol. Chem. 55. 157—60. Febr. 1923. [10/11. 1922.] Clifton Springs [New York], Clifton Springs Sanit.) SPIEGEL.

**J. K. Parnas und W. v. Jasinski**, *Über die Verteilung von Zucker, Reststickstoff und Calcium im Blute.* Der Zuckergehalt des genuinen Plasmas gesunder Männer erwies sich als ident. mit dem des Oxalatplasmas oder Citratplasmas, im Gehalt des genuinen Plasmas u. des Gesamtblutes an Traubenzucker bestand nur ein geringfügiger Unterschied. Ebenso verhielt sich der Gehalt an Rest-N. Die Erythrocyten enthielten 7,5—8% des im Plasma gefundenen Ca-Gehaltes. (Klin. Wchschr. 1. 2029—30. 7/10. 1922. Lemberg, Univ., Med.-chem. Inst.) FRANK.

**Memmesheimer**, *Über den Traubenzuckergehalt des Blutes in Syphiliskranken.* Bei frischer, unbehandelter sekundärer Lues, nicht bei primärer oder tertiärer, konnte in der Mehrzahl der Fälle eine leichte Erhöhung des Blutzuckerspiegels hergestellt werden, die bei energ. Behandlung mit den übrigen Erscheinungen zurückgeht. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 142. 317—21. 15/2. Essen, Städt. Krankenanst.) FRANK.

**William H. Chambers**, *Die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes beim Carcinom.* I. *Durch die colorimetrische Bestimmung des Blutdialysats.* II. *Durch das Verhältnis CO<sub>2</sub>-Dicarbonat.* I. Im Blutdialysat von Krebskranken ist durchschnittlich p<sub>H</sub> bei 20° höher (7,45) als bei Normalen (7,31) oder anderen Kranken (7,36). Ein Zusammenhang dieser erniedrigten [H<sup>+</sup>] mit Anämie ließ sich nicht nachweisen. — In der Methode wurden Verbesserungen vorgenommen, um den Verlust von CO<sub>2</sub> bei der Dialyse zu verhindern (vgl. DALE u. EVANS, Journ. of Physiol. 54. 167; C. 1921. IV. 400). Dabei wurden Daten ermittelt über die Änderungen in p<sub>H</sub> u. CO<sub>2</sub>-Spannung bei Abkühlung einer Dicarbonsäure unter Öl u. über den Verlust an CO<sub>2</sub> durch Öl hindurch bei verschiedenen Temp.

• II. (Mit B. E. Kleinschmidt.) Bei der Berechnung der [H<sup>+</sup>] aus dem Verhältnis CO<sub>2</sub>: Dicarbonat stimmte p<sub>H</sub> beim Blute von Normalen (7,29) u. bei verschiedenen Krankheiten (7,33) nahe mit den nach der colorimetr. Methode im Dialysat gefundenen Durchschnittswerten überein, blieb aber bei Carcinom (7,34)

erheblich hinter diesen zurück u. ließ so keine sichere Alkalitätserhöhung durch Carcinom erkennen. Die Differenz der Ergebnisse nach beiden Methoden erklärt sich nach DONNANS Theorie durch Zunahme der nicht diffundierenden Anionen im Plasma. (Journ. Biol. Chem. 55. 229—55. 257—90. Febr. 1923. [22/12. 1922.] Saint Louis, BARNARD FREE Skin and Cancer Hosp.; WASHINGTON Univ. School of Med.) SPIEGEL.

A. Luger, W. Weis-Ostborn und O. Ehrenthel, *Zur Kenntnis der Saponin-hämolyse. (Die Beeinflussung der Saponinhämolyse durch Sera Carcinomatöser und durch Lecithin.)* Wss. Emulsionen von Lecithin hemmen in hohen Konz. die Saponinhämolyse, fördern sie in mittleren. Die geringere Hemmung dieser Hämolyse durch Carcinomsera im Vergleich mit n. Seren scheint mit dem verringerten Gehalte jener an *Cholesterin* parallel zu gehen, während bei einzelnen Schwangeren ein solcher Parallelismus zu fehlen scheint. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 17—33. 20/2. 1923. [3/7. 1922.] SPIEGEL.

J. L. Kritschewsky, *Zur Frage der Artspezifität der Antikörper.* Die Organe einzelner Tiere u. auch einzelne Tiererythrocyten besitzen außer ihren spezif. Antigenen nicht nur unspezif. Hammelantigene (FORSSMAN), sondern auch noch heterogenet. Antigene für andere Tierarten. Man muß daher die Zelle als Komplex phylogenet. verschiedener Antigene betrachten, indem sich darin Rezeptorengruppen nicht nur homologer u. phylogenet. verwandter, sondern auch phylogenet. ganz fremder Arten befinden. Dementsprechend verhält sich die B. der Antikörper bei der Immunisierung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 36. 1—16. 20/2. 1923. [27/6. 1922.] Moskau, Neurolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Hans Martenstein, *Weitere experimentelle Untersuchungen über die Allergie des Meerschweinchens nach der Impfung mit Achorion Quinckeanum.* Bei einem erstmalig mit Achorion Quinckeanum (Mäusefavus) infizierten Meerschweinchen ist der spezif. Körper frühestens nach 6 Tagen nachweisbar. Durch einmaliges Zusammenbringen mit Pilzsporen wird er restlos zur B. der tox. Substanz aufgebraucht. Die Ablaufzeit der Rk. der einem n. Meerschweinchen intradermal injizierten tox. Substanz entspricht der Zeit, die bei einem mit Achorion Quinckeanum infizierten Tier vom Eintritt der Acme bis zur narbenähnlichen Abheilung verstreicht. Je öfter die Einverleibung der tox. Substanz, um so kürzer die Dauer der Rk. Durch mehrmalige intradermale Impfungen ist es möglich, einem n. Meerschweinchen eine immer größer werdende Immunität zu verleihen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 142. 279—304. 15/2. Breslau, Univ., Dermatol. Klinik.) FRANK.

Tetsmoo Kagawa, *Serologische Untersuchungen der Spinalflüssigkeit bei Spätsyphilis.* Den höchsten Prozentsatz von positiver WA. Rk. im Liquor findet man mit 88,8% bei Paralyse, den zweithöchsten bei Tabes mit 73,7%. Bei Hirnsyphilis, Spinalsyphilis u. tertiärer Syphilis ist er sehr niedrig. Die WA. Rk. des Blutes stimmt nur bei Paralyse mit der des Liquors überein. Die positive WA. Rk. tritt mit Ausnahme der Tabes häufiger im Blute als im Liquor auf. Vf. nimmt an, daß der Reaktionskörper im Liquor aus dem Blutserum stammt, aus welchem er infolge einer durch patholog. Reizung gesteigerten Permeabilität der Meningen in die Spinalfl. gelangt. Die LANGESCHE Rk. („Goldsolrk.“) trat bei Paralyse in 100%, bei Tabes in 73,7% u. bei den anderen Krankheiten in über der Hälfte der Fälle positiv auf. Sie stellt demnach die bedeutungsvollste Liquorrk. dar. Den Reaktionskörper bei dieser Rk. betrachtet Vf. als eine Art l. Proteinsubstanz. Die Phase I-Rk. (Globulinrk. nach NONNE-APELT-SCHUMANN) stellt sich bei Tabes zu 68,4%, bei Paralyse zu 66,8%, bei Hirnlues zu 63,6% positiv, bei den anderen Krankheiten ist ihr Prozentsatz geringer als 60%. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 142. 322—38. 15/2. 1923. [7/9. 1922.] Tokio, Dermato-urolog. Klinik.) FRANK.

## F. Bibliographie.

- Foà, C.**, *Tecnica chimica fisiologica*. Padova 1922. 8. L. 19.
- Fresenius, Th. W.**, *Anleitung zur chemischen Analyse des Weines*. 3. neubearb. Auflage von **E. Borgmanns** *Anleitung zur Analyse des Weines*. München 1922. gr. 8. XI u. 184 SS. Gz. 6.
- Gehe**, *Codex der Bezeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten und wichtigen technischen Produkten*. 3. Auflage (1920). *Herstellerverzeichnis*. Ein Verzeichnis der herstellenden Firmen von in **GEHEs** Codex angegebenen Präparaten. Dresden 1922. Kart. Mark 700.
- Geisler, K.**, *Künstlicher Kautschuk für elektrische Isolierzwecke*. Berlin 1922. 4. 89 SS. mit 57 Abbildungen. Gz. 2.
- Gruener, H.**, *Chemistry, their science of matter and its changes*. New York 1922. 8. Doll. 3.
- Hamilton, L. F.**, and **Simpson, S. G.**, *Calculations of quantitative chemical analysis*. New York 1922. Doll. 2.
- Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden**. Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von **E. Abderhalden**. (In 13 Abteilungen.) Lieferung 82—86. Berlin-Wien 1922. gr. 8. Mit Figuren.
- Lfg. 83 (Abt. I, Teil 5): **Zemplén**, Kohlehydrate. — Allgemeine und spezielle Methoden zu ihrem Nachweis in qualitativer u. quantitativer Beziehung. Ihre Isolierung. — Aufbau- u. Abbauprobe. — III. Teil (S. 785 bis Schluß). — **Nord**, d-Glucuronsäure und ihre Paarlinge. Nachweis und Darstellung. — Titel, Inhalt u. Sachregister zu Abt. I, Teil 5. Gz. 13,50.
- Lfg. 84, (Abt. I, Teil 10): Harze und Pflanzenfarbstoffe. — **Tschiroh**, Methoden der Gewinnung und des Abbaues der Harze. — Aufklärung ihrer Zusammensetzung und der Konstitution ihrer Bestandteile. — Analyse der Harze. — **Rupe, Lenzinger** und **Jetzer**, Nachweis und Darstellung der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe (mit Ausnahme der Blatt- und Blütenfarbstoffe). — An- und Abbauprobe. Gz. 9,30.
- Lfg. 85 (Abt. V, Teil 2): **Erhard**, Methoden zur Untersuchung der Protoplasmabewegung und anderer primitiver Bewegungsarten. — Methoden zur Untersuchung der Flimmer-, Geißel- und Spermatozoenbewegung. — **Jordan**, Allgemeines zur Methodik der vergleichenden Physiologie. — **Höber**, Physikalisch-chemische Untersuchungen an tierischen Zellen u. Geweben. Gz. 6,30.
- Lfg. 86 (Abt. XII): Untersuchungen an einzelligen Lebewesen. — **Pringsheim**, Stoffwechseluntersuchungen an Bakterien. — Nachweis ihrer Stoffwechselprodukte. — **Bau**, Stoffwechselforsuche an Hefezellen. — Methoden des Nachweises u. der Bestimmung der bei der Gärung entstehenden Produkte. — **Will**, Reinzüchtung von Hefen und anderen Sproßpilzen. — **Lindner**, Methoden der Bestimmung der Hefezellvermehrung. — Anwendung der Photographie bei Hefeuntersuchungen. — Methoden zur Sichtbarmachung von Fett in Hefen und in Zellen höherer Pflanzen. — Über die Mutationen bei Hefen und Schimmelpilzen. Gz. 11,70.
- Heim, L.**, *Lehrbuch der Bakteriologie mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchungsmethoden, Diagnostik u. Immunitätslehre*. 6. u. 7. erweiterte Auflage. Stuttgart 1922. gr. 8. XII und 726 SS. mit 240 Abbildungen und 16 Tafeln. Mark 1500.
- Kewlay, J.**, *The petroleum and allied industries: Petroleum, natural gas, natural waxes, asphalt and shale oil*. London 1922. 8. sh. 12,6.