

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. P. B., *Georg Lunge*. Nachruf. (Nature 111. 222. 17/2.) BEHRLE.

G. W. C. K., *W. K. von Röntgen*. Nachruf. (Nature 111. 262—63. 24/2.) BE.

O. Nothdurft, *Versuch zur Ionenwanderung*. In eine nicht zu weiche Pellkartoffel sticht man von zwei einander gegenüberliegenden Stellen zwei Pt-Elektroden (oder einen Streifen Weißblech als Kathode, eine Bleistiftmine als Anode), bohrt senkrecht zur Verbindungslinie der Elektroden einen Zylinder bis zur Mitte der Kartoffel mit dem Korkbohrer heraus und füllt die Höhlung mit KJ-Lsg. Bei 4—6 Volt angelegter Spannung bildet sich dann im Verlauf von 10 Minuten, wie man an der durchschnittenen Kartoffel sieht, eine Zone von blauer Jodstärke. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 50. Jan.-März. Danzig.) BÖTTGER.

Otto Ohmann, *Zeitgemäße messende Versuche mit Leuchtgas*. Es werden Anordnungen beschrieben, um im Unterricht die von einem Bunsenbrenner oder einer Gasglühlichtflamme in einer bestimmten Zeit verbrauchte Anzahl von Litern Leuchtgas annähernd zu bestimmen und die dabei entwickelte Anzahl von Calorien zu messen. Auf den Gebrauch des Index an der Gasuhr zu ähnlichem Zweck wird hingewiesen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 33—42. Jan.-März. Berlin-Pankow.) BÖTTGER.

Paul Werner, *Versuchsanordnung zur direkten Bestimmung der Verdampfungswärme des Wassers*. In zwei Bechergläser bringt man gleiche Mengen heißen W. von gleicher Temp., tropft auf das eine eine gewisse Menge Petroleum und setzt beide zusammen demselben Luftzug (durch einen Ventilator, Fächer, Blasen mit dem Munde oder ein Gebläse hervorgebracht) aus. Die Temp. in dem Becherglas mit Petroleum sinkt dann langsamer als in dem andern, weil in ihm keine Verdampfung stattfindet. Aus der Differenz der Temp. und des Gewichtes des W. sowie dem Gewicht des W. selbst läßt sich die Verdampfungswärme herleiten. Ausführliche Angaben über die Ausführung der Messung, die Fehlerquellen und ihre Berücksichtigung werden gemacht. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 36. 30 bis 34. Jan.-März. Iglau.) BÖTTGER.

K. Fajans, *Struktur und Deformation der Elektronenhüllen und ihre Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen*. Vf. bespricht die opt. Eigenschaften, die Farbe, Gitterabstände, Gitterenergie u. Ionisierungsspannung, Flüchtigkeit, Löslichkeit u. Komplexbildung, Dissoziation in Lsg. als Maß für die Deformierbarkeit der Ionen. Im Gegensatz zu KOSSEL führen diese Vergleiche zu dem Schluß, daß die chem. Kräfte in allen Fällen als gerichtet anzusehen sind. (Naturwissenschaften 11. 165—72. 9/3. München.) BECKER.

C. V. Raman, *Die Natur des flüssigen Zustands*. Vf. will das von BRAGG (Journ. Chem. Soc. London 121. 2766, C. 1923. I. 812) für die Krystalle mitgeteilte Ergebnis auf Fl. übertragen wissen, nämlich daß die letzte Einheit der Krystallstruktur oder das elementare Parallelepipid nicht das chem. Molekül ist, sondern ein Komplex von 2, 3 oder 4 Molekülen. Wenn im fl. Zustande das Molekül die Einheit wäre wie im Dampfzustand, so müßte eine einfache Beziehung bestehen zwischen dem Betrag an nicht polarisiertem Licht, der von gleichen Voll. der Fl. u. des Dampfes zerstreut wird (ebenso wie zwischen den DD. der zwei Aggregatzustände). Die Berechnung von Versuchsergebnissen zeigt aber, daß dies



nicht der Fall ist, was obige Auffassung des Vfs. stützt. Die Existenz von fl. Krystallen, wie auch der Umstand, daß viele Fl. bei der Unterkühlung ohne zu krystallisieren stark viscos oder glasige Form annehmen, spricht ebenfalls dafür, daß die letzten Einheiten im fl. wie im festen Zustand dieselben sind. (Nature 111. 428. 31/3. [22/2.] Calcutta.)

BEHRLE.

**W. H. Bragg**, *Die Natur des flüssigen Zustands*. Vf. möchte die Ausführungen von RAMAN (vorst. Ref.) in etwas dahin modifizieren, daß gegebenenfalls stattfindende Assoziation im fl. Zustand in der geordneten Art des zugehörigen Krystalls sich zu vollziehen strebt. (Nature 111. 428. 31/3.)

BEHRLE.

**Internationale Kommission der chemischen Elemente**, *Bericht*. Auf der 2. Versammlung in Brüssel am 30. Juni 1921 beschloß die „Internationale Vereinigung der reinen u. angewandten Chemie“ die „Internationale Atomgewichtskommission“ durch eine „Internationale Kommission der chem. Elemente“ zu ersetzen. Diese beabsichtigt von jetzt an 3 Tabellen herauszugeben: 1. Tabelle der radioaktiven Elemente mit ihren wesentlichsten Konstanten. 2. Tabelle der Isotopen. 3. Tabelle der At.-Geww. — Als Mitglieder der Kommission zeichnen: F. W. ASTON (Groß-Britannien), B. BRAUNER (Tschecho-Slowakei), G. P. BAXTER (Ver. St.), A. DEBIERNE (Frankreich), T. W. RICHARDS (Ver. St.), A. LEDUC (Frankreich), F. SODDY (Groß-Britannien), G. URBAIN (Frankreich). Ehrenvorsitzende sind F. W. CLARKE (Ver. St.) u. T. E. THORPE (Groß-Britannien), Sachverständige für 1922: G. P. BAXTER u. E. MOLES (Spanien). — Außerdem hat die Kommission die nationalen Gruppen der „Internationalen Vereinigung“ aufgefordert, in ihren Ländern nationale Kommissionen zu gründen. Solche bestehen in Frankreich, Spanien u. in der Schweiz.

Die Kommission veröffentlicht zunächst die Isotopentabelle u. die Tabelle der radioaktiven Elemente, verlagert die Bekanntgabe der Atomgewichtstabelle, an deren Stelle die von der alten „internationalen“ Kommission mitgeteilte Tabelle für 1922 vorläufig in Geltung bleiben soll. Die *Isotopentabelle* enthält 1. die Symbole, 2. die laufenden Ordnungszahlen, 3. die Minimalzahl der Isotopen, 4. die Einzelatomgeww. der Isotopen, 5. den Genauigkeitsgrad in Proz., 6. die Beobachter (ASTON, DEMPSTER, G. P. THOMPSON). — Die *Tabelle der radioaktiven Elemente* enthält 1. die Lebensdauer, 2. den Namen, 3. die Symbole, 4. die At.-Geww. u. Ordnungszahlen, 5. die zugehörigen isotopen Stammelemente (U, Th, Bi, Tl, Ra usw.), 6. die Art der Strahlung ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlung u., soweit bekannt, den proz. Anteil an der Gesamtstrahlung). — Für die drei Emanationen sind die Namen *Radon*, *Rn*, *Actinon*, *An* u. *Thoron*, *Tn* eingeführt. (Chem. News 126. 145—49. 9/3. 1923.) MEY.

**Hans Kägi**, *Beitrag zur rhythmischen Krystallisation*. Vf. hat gefunden, daß der aus A. + Eg. umkrystallisierte rac. *Benzylacetessigsäurementhyl-ester*, F. 48—51° (RUPE u. KÄGI, LIEBIGS Ann. 420. 69 [1919]; C. 1920. I. 635) aus Bzl. sehr gute B. period. Krystallfiguren zeigt. Als Grund für die Periodizität wird in diesem Falle in Anschluß an KÜSTER (Kolloid-Ztschr. 14. 308; C. 1914. II. 288) die B. von Verarmungszonen angenommen, die u. Mk. sehr gut verfolgt werden kann. Der l-Ester zeigt diese Erscheinung nicht. (Helv. chim. Acta 6. 264—66. 15/3. [16/2.] Basel, Anstalten f. organ. u. anorgan. Ch.)

HABERLAND.

**A. Günther-Schulze**, *Die Anode des Quecksilberlichtbogens*. Der Anodenfall wurde durch Sondenmessungen und durch direkte Messung der an der Anode abgegebenen Energie ermittelt. Bei steigendem Dampfdruck nimmt er an Graphitanoden von etwa 18 Volt, bei niedrigerem Dampfdruck bis auf etwa 4,8 Volt (0,22 mm) ab u. bleibt bei weiterem Sinken des Dampfdruckes konstant. Solange der Anodenfall noch oberhalb des Minimalwertes von 4,8 Volt ist, wird er wesentlich durch die Resonanzstrahlung des Hg bedingt. Er ist um so niedriger, je intensiver die Strahlung ist. Weiter hängt er von der Form der Anode ab. Konkave



Anodenform begünstigt die Konz. der Resonanzstrahlung u. erniedrigt den Anodenfall, konvexe wirkt umgekehrt. Am kleinsten wird der Anodenfall, wenn in der Anode eine hinreichend große Bohrung ist, in die der Strom fast völlig hineingeht. Am größten ist er in einer kugelförmigen Anode. Ob das Anodenmaterial den Anodenfall beeinflusst, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Solange der Dampfdruck konstant bleibt, ist der Anodenfall von der Stromstärke u. Temp. der Anode unabhängig. (Ztschr. f. Physik 13. 378—91. 26/2. [10/1.] Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

Bergen Davis und H. M. Terrill, *Bestimmung des Reflexionskoeffizienten von X-Strahlen an Calcit und Steinsalz*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 8. 357; C. 1923. I. 497.) Nach BRAGG, JAMES u. BOSANQUET (Philos. Magazine [6] 41. 309. 42. 1; C. 1921. I. 713. III. 1264) ist der Reflexionskoeffizient  $R$  definiert durch  $R = \frac{E_{\omega}}{I_0}$  ( $E$  ist die totale Abweichung des Elektrometers, wenn der Kristall mit einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  gedreht wird,  $I_0$  der Ausschlag, wenn der Primärstrahl direkt in die Ionisationskammer eintritt). Die Intensität des reflektierten Strahles wurde wie früher (DAVIS u. STEMPEL, Physical Review [2] 17. 526; C. 1921. III. 806) nach doppelter Reflexion an zwei parallelen Krystallflächen gemessen. Die Messungen an Calcit wurden vorgenommen: A) Zwei Krystalle verschiedener Herkunft mit polierten Oberflächen, B) Islandspat gespalten, beide Spaltflächen poliert, C) dasselbe, aber unpoliert u. sind im Original tabellar. aufgezeichnet. Es zeigt sich bei Calcit eine starke Abhängigkeit der reflektierten Intensität von der Beschaffenheit der Oberfläche, dagegen fast kein Gang mit abnehmender Wellenlänge, während Steinsalz die umgekehrte Erscheinung aufweist. Mit neueren Messungen von WAGNER u. KULENKAMPFF (Ann. der Physik [4] 68. 369; C. 1923. I. 718) stimmen die Resultate überein, deren Werte zeigen, daß  $R$  auch bei größeren Wellenlängen als die von den Vf. benutzten noch stark abnimmt. (Philos. Magazine [6] 45. 463—70. März. Columbia Univ.) BECKER.

W. Rothe, *Über die Zerstreung der  $\beta$ -Strahlen*. Die bisher vorliegenden Zerstreungsmessungen an  $\beta$ -Strahlen weisen bezüglich der Vielfachstreuung weitgehende Übereinstimmung mit der klass. fundierten Zerstreungstheorie auf, zeigen jedoch mit wachsendem Einfluß der Einzelstreuung zunehmende Abweichungen von dieser Theorie. Diese Abweichungen lassen sich qualitativ erklären im Zusammenhang mit der Quantenabsorption der Elektronen. (Ztschr. f. Physik 13. 368—77. 26/2. [10/1.] Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

H. Zocher und H. Kautsky, *Über Luminescenz bei chemischen Reaktionen*. Vf. geben einen Überblick über die neueren Anschauungen u. Ergebnisse der Chemiluminescenz. Als typ. Beispiel wird das von ihnen nach dieser Richtung durchforschte (Ztschr. f. Physik 9. 267; C. 1923. I. 720) *Silicalhydroxyd*,  $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ , angeführt. (Naturwissenschaften 11. 194—99. 16/3. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Chemie.) BECKER.

K. Schreiber, *Die Temperatur des aus einer Lösung sich entwickelnden Dampfes*. Mit FARADAY u. RUDBERG ist Vf. der Ansicht, daß die Temp. des aus einer Lsg. sich entwickelnden Dampfes gleich der Siedetemp. des reinen Lösungsm. ist, während MAGNUS u. andere, gestützt auf Arbeiten von GAY-LUSSAC, die Meinung vertreten, daß der sich entwick. Dampf die Temp. der Lsg. hat, also überhitzt ist. Vf. unterwirft die Versuchsergebnisse seiner Gegner einer eingehenden Kritik, stellt selbst sorgfältige Vers. an, die die Richtigkeit seiner Ansicht beweisen; außerdem sucht er aus allgemein anerkannten Sätzen u. Tatsachen seine Behauptung theoret. zu stützen. (Ztschr. f. techn. Phys. 4. Nr. 1. 19—27. Sep. v. Vf.) NEIDHARDT.

John Q. Stewart, *Die Undurchsichtigkeit eines ionisierten Gases*. In Anwendung



der Methoden der freien Elektronentheorie der opt. Eigenschaften der Metalle auf die Bedingungen in einem ionisierten Gas gibt Vf. eine Gleichung für einen Undurchsichtigkeitskoeffizienten. Der bei Verss. von ANDERSON am Dampf von explodiertem Fe gefundene Wert hat dieselbe Größenordnung wie die nach der Gleichung errechnete Zahl. Verwendung der Gleichung bei den Bedingungen in den äußeren Regionen der Sonne ergibt, daß bei einer Tiefe, in der ein Gasdruck von 0,01 Atmosphären herrscht, das ionisierte Gas genügend undurchsichtig ist, um von weiter innen kommende Strahlung abzuschneiden, was zur Erklärung der Schärfe der FRAUNHOFERschen Linien beitragen kann. (Nature 111. 186—87. 10/2. [8/1.] Princeton [New Jersey], Univ.)

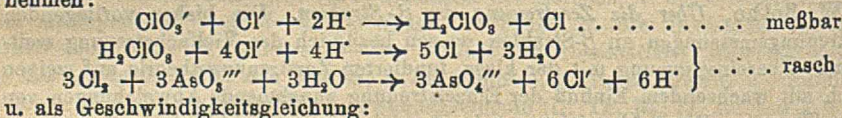
BEHLE.

## B. Anorganische Chemie.

O. E. Frivold und Odd Hassel, *Bestimmung der Dipollänge von Chlorwasserstoffmolekülen mittels Elektrostriktionsversuche*. Für die Verss. wurden die früher verwendeten App. verbessert u. die Best. an gut getrockneten  $HCl$  vorgenommen. Die Messungen ergaben ein Dipolmoment von  $\mu = 1,48 \cdot 10^{-18}$  C.G.S., eine Dipollänge von  $r = 0,31 \cdot 10^{-8}$  cm u. einen Kernabstand von  $1,265 \cdot 10^{-8}$  cm. Aus der Dielektrizitätskonstanten (FALKENHAGEN, Physikal. Ztschr. 23. 87; C. 1922. I. 1163) ergibt sich  $r = 0,45 \cdot 10^{-8}$  cm. (Physikal. Ztschr. 24. 82—86. 15/2. 1923. [22/12. 1922] Christiania.)

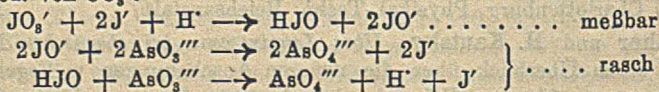
BECKER.

Hans Kubina, *Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure*. Die Red. von Jodat u. Chlorat durch  $AsO_3'''$  stellen nach ihrem zeitlichen Verlauf gekoppelte Vorgänge dar. Die Geschwindigkeit der Rk. ist unabhängig von der Konz. der  $AsO_3'''$ . Als primär gemessener Vorgang geht die Red. durch Halogenid vor sich, an welchen sich in rascher Folge die Oxydation von  $AsO_3'''$  anschließt. Die Oxydation von  $AsO_3'''$  durch  $HJO_3$  verläuft unter starker Anfangsbeschleunigung; der wirksame Stoff ist das bei der Rk. entstehende  $J'$ . Als Mechanismus für die Red. von  $ClO_3'$  kann man annehmen:



u. als Geschwindigkeitsgleichung:

$$d x / d t = [K_1 + K_2 (S)^x (Cl') (ClO_3')] \dots a,$$

für die Red. von  $JO_3'$ :

u. für die Geschwindigkeit:

$$d x / d t = [K_1 + K_2 (J')^2 (JO_3') (H')] \dots b.$$

Die Rk. ist in bezug auf Jodat u. Chlorat von erster Ordnung. Die Berechnungen der Ordnungszahlen nach VAN'T HOFF geben dieselben Resultate. Die Kontrolle des Verlaufs der Rk. geschah, indem eine bestimmte Menge des Gemisches aus einer schnell auslaufenden Pipette in überschüssiges Dicarbonat laufen gelassen u.  $AsO_3'''$  titriert wurde. Die Rk. von  $JO_3'$  konnte erst durch  $J'$  in Gang gebracht werden. Bei größerer Konz. von  $H'$  ( $H_2SO_4$ ) beginnt die Rk. von selbst ohne  $J'$ . Mit steigenden Mengen von  $J'$  nimmt die Geschwindigkeit zu u. die Anfangsbeschleunigung wird immer undeutlicher. Eine abfallende Tendenz der Mittelwerte der Konstanten bei der Variation von  $AsO_3'''$  ist dadurch zu erklären, daß in essigsaurer Lsg. durch Hydrolyse des Arsenits eine Verminderung der  $H'$  eintrat. Die Red. von  $ClO_3'$  wurde in  $H_2SO_4$  vorgenommen. Die Rk. verläuft nur in Ggw. von  $Cl'$ :  $Cl_2$  oder  $ClO_2$  trat während der Rk. nicht auf (Nachweis durch Durchleiten



eines Luftstroms in KJ-Lsg.); erst nach Verbrauch der  $\text{AsO}_3'''$  trat J-Abscheidung ein. Die Geschwindigkeit der Rk. steigt mit steigender Acidität rascher als nach zweiter Ordnung; neben der n. Katalyse durch H' spielt eine solche durch die undissoziierten Säuremoleküle u. Neutralsalze eine Rolle. Bei sehr großer Acidität hat das Zeitgesetz nicht mehr seine volle Gültigkeit. (Monatshefte f. Chemie 43. 439—68. 30/1. 1923. [20/3. 1922.] Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) JUNG.

A. Kiss, *Studien über Katalyse bei homogenen Gasreaktionen. I. Katalyse der Nitrosylchloridbildung durch Brom.* Die Katalyse der B. von NOCl durch Br<sub>2</sub> geht über NOBr als Zwischenprod. Die Geschwindigkeitskonstante für die B. von NOCl aus NOBr wurde wie bei den früheren Verss. (Dissertation Budapest) bei 18° u. beim Cl<sub>2</sub>-Überschuß zu  $5,24 \cdot 10^6$  mit  $\pm 5\%$  maximalem Fehler gefunden. Weiterhin wurden die Werte für 0—100° gemessen. Die Rk. ist eine echte, sehr rasche Gasrk., die durch W. beschleunigt wird. Die B. von NOCl kann bei 18° durch W. nicht katalysiert werden. Die Rkk. der B. von NOCl aus NO u. Cl<sub>2</sub> bzw. aus NOBr u. Cl<sub>2</sub> erwiesen sich als lichtunempfindlich. Raue Oberfläche katalysiert die B. von NOCl aus NO u. Cl<sub>2</sub> durch Hervorrufung einer Wandrk. Im Dunkeln ändern H<sub>2</sub> u. CO als indifferente Gase die Geschwindigkeit der B. von NOCl nicht, ebenso CO<sub>2</sub> nicht die B. von NOCl aus NOBr u. Cl<sub>2</sub>. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 112—44. 15/2. 1923. [20/12. 1922.] Leiden, Univ.) GROSZFELD.

M. A. Rakusin und A. A. Arsenjew, *Über die Löslichkeit des Phosphorsäureanhydrids in Methyl- und Äthylalkohol. Zur Frage über den Lösungszustand als Übergangsstufe zu einer chemischen Reaktion.*  $\text{CH}_3\text{OH}$  löst mehr als das 4-fache, A. mehr als das 5-fache der zur B. des Tri-Esters erforderlichen Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Lsgg. sind in der Kälte u. gegen W. beständig.  $\text{P}_2\text{O}_5$  bringt in Ggw. von  $\text{CHCl}_3$ , Phenol, Menthol usw. in Lsg.; beim Vertreiben des  $\text{CHCl}_3$  tritt Abscheidung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. der Phenole ein, auch nach mehrtägigem Stehen. (Chem.-Ztg. 47. 178. 27/2.) JUNG.

Wendell M. Latimer, *Thermoelektrische Kraft, die Entropie der Elektronen und die spezifische Wärme der Metalle bei hohen Temperaturen.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 90; C. 1922. III. 663.) Vf. gibt die thermoelekt. Kraft eines Kreises von zwei Metallen in Ausdrücken der Entropie der Elektronen in den zwei Metallen. Er nimmt an, daß die spezif. Wärme von einem Mol. Elektronen in einem Metall gegeben ist durch die Zunahme in der spezif. Wärme bei konstantem Vol. ( $c_v$ ) eines Mol. des Metalls über den Äquipartitionswert von  $6/2 R$  (für K bei 25° ist die Zunahme 0,56 cal.). Unter dieser Annahme errechnet sich der absol. Wert der thermoelekt. Kraft von Kalium gegen Na bei 25° zu 0,18, während die Versuchsergebnisse 7,74 Mikrovolt per Grad = 0,18 cal. per Grad ergeben: es besteht also volle Übereinstimmung. Vf. stellte für Pb, Zn, Mg, Al, Mo u. W von 100 bis 700° die thermoelekt. Kräfte gegen Ag fest u. erhält hiermit übereinstimmende Werte auch aus Daten der spezif. Wärme, wozu er noch Bestät. anderer Autoren bei Pt, Fe, Co, Ni, Au, Cu u. Ca heranzieht. Er diskutiert die Entropie der Metallelektronen bei niedrigen Tempp. u. gibt Kurven für  $c_v$  für 15 Metalle von 200—800°, die in Übereinstimmung mit thermoelekt. Angaben sind u. die Möglichkeit dardun,  $c_v$  der Metalle bei höheren Tempp. mittels thermoelekt. Daten zu bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2136—48. Okt. [13/6.] 1922. Berkeley [Californien].) BEHRLE.

Ralph W. G. Wyckoff, *Die Kristallstruktur der Alaune.* Untersuchungen nach der DEBYE-SCHERRER-Methode von VEGARD u. SCHJELDERUP (Ann. der Physik [4] 54. 146; C. 1918. I. 813) u. daran anschließende Überlegungen von NIGLI (Physikal. Ztschr. 19. 225; C. 1918. II. 305) hatten als Raumgruppe der Alaune  $T_h^2$  ergeben. Durch Verwendung des LAUE-Verf. u. der Drehkrystallmethode findet Vf. die Raumgruppe  $T_h^6$  mit 4 Molekülen im Elementarkörper. Den Atomen



kommen folgende Koordinaten zu:  $K$  oder  $N$ :  $0\ 0\ 0$ ;  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ .  $Al$ :  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ 0\ 0$ ;  $0\ \frac{1}{2}\ 0$ ;  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ .  $S$ :  $u\ u\ u$ ;  $u + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - u$ ,  $\bar{u}$ ;  $\bar{u}$ ,  $u + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - u$ ,  $\frac{1}{2} - u$ ,  $\bar{u}$ ,  $u + \frac{1}{2}$ ;  $\bar{u}\ \bar{u}\ \bar{u}$ ;  $\frac{1}{2} - u$ ,  $u + \frac{1}{2}$ ,  $u$ ;  $u$ ,  $\frac{1}{2} - u$ ,  $u + \frac{1}{2}$ ;  $u + \frac{1}{2}$ ,  $u$ ,  $\frac{1}{2} - u$ . Die 32 O-Atome der  $SO_4$ -Gruppe sind einander ungleichwertig. 8 dieser O-Atome nehmen dieselbe Stellung im Raumgitter ein wie die S-Atome (mit einem verschiedenen Parameter  $u$ ), während die übrigen 24 allgemeine, untereinander gleichwertige, Punktlagen besitzen. Die 12 Wassermoleküle  $W$ . zerfallen ebenfalls in 2 Gruppen, deren je 6 gleichwertige Lagen inne haben. Bei dem  $NH_4$ -Alaun ergibt sich die Unmöglichkeit, die Atome des  $NH_4$ -Radikals so anzuordnen, daß Übereinstimmung zwischen den Symmetrieforderungen der Raumgruppe u. der Stereochemie des  $NH_4$ -Radikals besteht. Mit den früheren, auf Grund des DEBYE-SCHERRE-Verf. gewonnenen Ergebnissen steht dieses nicht in Einklang. Vf. führt die Alaune als typ. Beispiel der Vieldeutigkeit röntgenspektroskop. Strukturbest. an. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 5. 209—17. März [Jan.] Washington, CARNEGIE Inst.) BE.

**Erich Tiede und Herbert Reinicke, Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Natrium und Rubidium.** (V. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Lumineszenzerscheinungen.) (IV. vgl. TIEDE u. RICHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 69; C. 1922. I. 314.) Nachdem synthet. Verss. nach RENGAGE u. COSTEANU (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 791; C. 1913. I. 2093) u. Redd. von  $Na_2SO_4$  mit  $H_2$  kein befriedigendes Material geliefert hatten, erwies sich folgender Weg als gangbar: Die Lsg. von reinstem NaOH in 6 Tln. absol. A. wird zur Hälfte mit  $H_2S$  gesätt., ausgeschiedene Krystalle werden durch Umschütteln wieder in Lsg. gebracht ( $H_2S$ -Überschuß vermeiden!); darauf vermischt man sofort mit der anderen Hälfte u. befördert durch Reiben die Ausscheidung möglichst kleiner Krystalle von  $Na_2S + 5H_2O$ . Dieses Prod. ließ sich in Portionen von 0,6 g durch 36std. Erwärmen über  $P_2O_5$  auf  $55^\circ$  in der FISCHERSchen Trockenpistole ohne Zers. weitgehend entwässern. Trocknen im Hochvakuum ist unzuverlässig, da man dann pyrophore Prodd. erhält. Die endgültige Entwässerung u. Präparation erfolgt durch ganz allmähliches Erhitzen in extrem getrocknetem, reinem u.  $O_2$ -freiem  $N_2$  auf  $650^\circ$ . Reine Präparate werden nur erhalten, wenn das als Gefäß dienende Graphitschiffchen die Form einer offenen Rinne hat u. dem Gasstrom keine Widerstände bietet. Das Prod. wird vorübergehend satt gelb, plötzlich mißfarben, hellt sich dann wieder auf u. nimmt von  $550^\circ$  an erneut eine ganz zart gelbliche Färbung an. Das rasch abgekühlte Sulfid ist weiß, leicht gesintert, polysulfid- u. sulfatfrei, enthält 95%  $Na_2S$ ; der Rest ist Oxyd u. Hydroxyd. Die aus gewöhnlicher Handelsware dargestellten Sulfide zeigten häufig grüne Phosphoreszenz, die auf Fe-Gehalt zurückzuführen ist. Die Größenordnung des Metallgehalts ist aber um 2 Zehnerpotenzen kleiner als die bei den Erdalkalisulfiden übliche. Zur Präparation der Sulfide wurden zu je 200 ccm der alkoh. Lsg., die mit  $H_2S$  gesätt. werden sollte, 0,05 ccm  $FeCl_3$ -Lsg. (in 100 g Lsg. 10 g  $FeCl_3 + 3H_2O$ ) zugesetzt; schon 0,15 ccm  $FeCl_3$ -Lsg. bewirken Intensitätsabfall u. schwache Rosafärbung des Sulfids. Cu-Wasserstoff, in mkr. Spuren dem entwässerten Sulfid zugesetzt, ergab gelbliche Phosphore. Ein gut phosphoreszierendes Gemisch von  $Rb_2SO_4$  u.  $Rb_2S$  wurde durch Erhitzen von  $Rb_2SO_4$  auf  $650^\circ$  im  $H_2$ -Strom dargestellt; bereits bei  $500^\circ$  entwickelt sich  $H_2S$ . Das sehr zersetzliche Prod. phosphoresciert blaurötlich; das wirksame Metall konnte noch nicht ermittelt werden. Die Dauererregungsverteilung des  $Na_2S$ -Fe-Phosphors besteht aus einer einzigen, auffällig schmalen Bande bei  $300\text{--}330\ \mu\mu$ , die einer Emissionsbande bei  $505\text{--}560\ \mu\mu$  entspricht; eine  $m$ -Erregungsstelle liegt bei  $225\text{--}285\ \mu\mu$ . Der  $Na_2S$ -Cu-Phosphor hat ein  $m$ -Maximum bei  $320\text{--}370\ \mu\mu$  u. eine Emissionsbande bei  $510\text{--}650\ \mu\mu$  mit Maximum bei  $550\ \mu\mu$ . Der  $Rb_2S$ -Phosphor weist zwei  $m$ -Maxima bei  $250$  u.  $350\text{--}405\ \mu\mu$  auf, die Emission ist kontinuierlich. Bei Erregung mit harter Kathodenstrahlung



leuchtet der  $\text{Na}_2\text{S-Fe-Phosphor}$  kontinuierlich blau, in weichen Kathodenstrahlen tritt nur dieselbe Bande wie in Hg- u. Fe-Bogenlicht auf. Der Temperaturbereich der grünen Bande des  $\text{Na}_2\text{S-Fe-Phosphors}$  ist  $-75^\circ$  bis  $+105^\circ$ , der der roten  $\text{Rb}_2\text{S-Bande}$   $-75^\circ$  bis  $+330^\circ$ . Durch Druckzerstörung werden die  $\text{Na}_2\text{S-Phosphore}$  blaviolett, die  $\text{Rb}_2\text{S-Phosphore}$  blaßgrün. Röntgen- u. Ra-Strahlen erregen den  $\text{Na}_2\text{S-Fe-Phosphor}$  zu schwach grünlichem Leuchten. In den hier angewandten, äußerst geringen Konz. scheint, worauf bereits WAENTIG (Diss. Leipzig 1905) hinwies, Fe auch in den *Erdalkalisulfiden* wirksam zu sein; Verss. an hochgereinigtem  $\text{ZnS}$  u.  $\text{CaS}$  verliefen in diesem Sinne. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 666—74. 7/3. [23/1.] Berlin, Univ.) RICHTER.

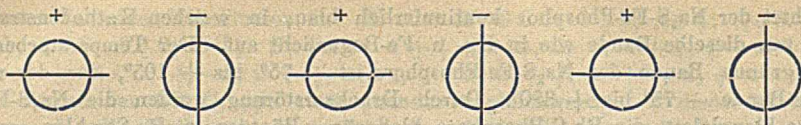
Fr. Fichter und Ernst Jenny, *Versuche zur Darstellung von Ceriperchlorat*. Lsgg. von *Ceriperchlorat* erhält man durch elektrol. Oxydation von Ceroperchlorat (Darst. nach JOLIN, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 21. 535 [1874]): 70 ccm Ceroperchloratlsg. mit 27%  $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3$  u. 22% freier  $\text{HClO}_4$  werden an einer Platinnetzanode von 50 qcm Oberfläche mit 0,01 Amp./qcm bei  $30^\circ$  oxydiert; die Kathode (Bleidraht) befindet sich mit 10 ccm 10%ig.  $\text{HClO}_4$  (ab u. zu erneuern) in einer Tonzelle; die Lsg. färbt sich im Laufe der Elektrolyse gelb bis orangerot; nach 9 Stdn. sind 96,73% von  $\text{Ce}^{\text{III}}$  in  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  übergeführt. Es ist, zur Verhinderung der Abscheidung von Cerihydroxyd, vorteilhaft, von Anfang an  $\text{HClO}_4$  im Überschuß zu halten. Das freie Ceriperchlorat läßt sich nicht isolieren. Verss., es durch Eindampfen zu erhalten, führen unter Zers. zur B. von Cerosalz. Wird eine sehr konz. Lsg. des Cerialsalzes auf dem Wasserbad mit W. behandelt oder ohne W. erwärmt, so erhält man daraus Krystalle von *bas. Ceriperchlorat*, der Analyse nach  $\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{ClO}_4)_2$  oder  $\text{CeO}(\text{OH})\text{ClO}_4$  bzw.  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{ClO}_4$ , gelbe kugelige Aggregate feiner Nadelchen mit ziemlich viel Ceroperchlorat verunreinigt. Aus den Analysen berechnete Formel  $\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_8(\text{ClO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  ist mit Bezug auf den Gehalt an W. noch unsicher. Das in den Präparaten enthaltene Cerosalz steht zu dem Cerialsalz in keinem konstanten Verhältnis, so daß keine Verb. beider vorliegt. (Helv. chim. Acta 6. 326—29. 15/3. 1923. [14/10. 1922.] Basel, Anstalt f. organ. Ch.) HABERLAND.

Erich Tiede u. Arthur Schleede, *Bemerkung zu der Abhandlung von Julius Schmidt, „Ein einfaches Verfahren zur Darstellung von gut phosphoreszierendem Zinksulfid“*. Die dem rein empir. Rezept von SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3988; C. 1923. I. 391) zugrundeliegenden Vorstellungen werden als unzulänglich u. dem Stande der Phosphoreszenzchemie nicht mehr entsprechend abgelehnt. Die besondere Wrkg. der *Wolframate* u. *Vanadate* könnte mit der bekannten Fähigkeit der Wolframate, in Röntgen- u. Ra-Strahlen zu luminescieren, zusammenhängen; man könnte aber auch an eine Beeinflussung der physikal. Struktur des Sulfids denken. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 674—75. 7/3. [23/1.] Berlin, Univ.) RICHTER.

## D. Organische Chemie.

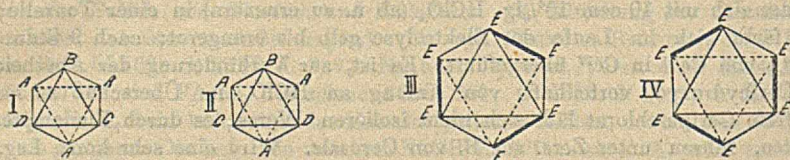
Herbert Henstock, *Der Einfluß des Atomkerns auf Valenz, Orientierung und die induzierte Polarität von Atomen*. (Vgl. LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London 121. 416; C. 1923. I. 398.) Vf. will die Ausführungen von KERMACK u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 121. 427; C. 1923. I. 398) ergänzen. Wenn ein Atom in einer Verb. existiert, so ist sein Oktett mehr oder weniger festgelegt, u. es muß im Falle einer eventuell von außen her bewirkten Rotation notwendigerweise der Kern rotieren, der wahrscheinlich die inneren Elektronen mit fortreißt. Wird diese Rotation nach jeder Drehung um  $90^\circ$  aufgehalten, so ergeben sich 2 entgegengesetzte Stellungen für die Kernpole in bezug auf die äußere Elektronenschale, sodaß zu ein u. derselben gedachten Fläche die Verbindungslinie der Kernpole je nachdem senkrecht oder parallel steht, was für den abwechselnden polaren Effekt etwa folgendes Bild gibt (Atomkerne ohne Elektronen gezeichnet):





Im Falle von Partialvalenzen ließe sich auch die Annahme denken, daß der Kern nur um einen Teil des Winkels von  $90^\circ$  verdreht ist. (Chem. News 126. 129—35. 2/3. Shrewsbury.)  
BEHRLE.

**T. M. Lowry**, *Eine Methode zur Aufzeichnung koordinierter Verbindungen*. Vf. hält die Diagramme, die WERNER zur Wiedergabe der stereochem. Konfiguration koordinierter Verbb. wie  $K_3[Co \cdot 6NO_2]$  benutzt, für falsch, da WERNERS Wiedergabe der Oktaeder, in deren Ecken z. B. die  $6NO_2$  sitzen, 2 Stellungen scharf von den übrigen 4 unterscheidet. Er schlägt deshalb vor, ein auf einer der Dreiecksflächen liegendes von oben gesehenes Oktaeder als Darstellungsform zu benutzen. Es werden verschiedene Verbindungstypen angeführt, z. B. die enantiomorph



Formen I. u. II. des Typus  $[MeA_3BCD]$  wie auch III. u. IV. des Typus  $Meen_3$  (wie  $K_3[Co \cdot 3C_2O_2]$ ). (Chemistry and Ind. 42. 224—25. 6/3.)  
BEHRLE.

**Rudolf Michel**, *Graphische Darstellung der Zersetzung von Mono-, Di- und Trimethylamingasgemischen*. Vf. erörtert die graph. Darst. der Zers. bei hohen Temp. in GIBBSschen Dreieckskoordinaten. (Chem.-Ztg. 47. 173—74. 24/2. Kolin.)  
JUNG.

**Otto Warburg**, *Über die antikatalytische Wirkung der Blausäure*. Die Hemmung der katalyt. Verbrennung von Leucin oder Oxalsäure mit Blutkohle durch HCN beruht auf einer Rk. der HCN mit den in der Blutkohle enthaltenen Schwermetallsalzen. Nach der Extraktion der Blutkohle mit HCl ist die hemmende Wrkg. geringer. Es tritt dann zu der katalyt. Wrkg. des Schwermetalls diejenige des C. Die Oxydation mit Zuckerkohle wird von HCN nicht spezif. gehemmt. Die Empfindlichkeit der Aminosäuren gegen aktiviertes  $O_2$  läßt sich mit alkal.  $H_2O_2$  zeigen. (Naturwissenschaften 11. 159. 2/3. [2/2.] Berlin-Dahlem.)  
JUNG.

**H. Colin**, *Die neuen Ideen über die Konstitution des kristallisierbaren Zuckers*. Vf. gibt eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis der Struktur des Rohrzuckers, über die vergeblichen Verss., ihn chem. oder biochem. zu synthetisieren, u. über die Verteilung u. Kondensation der Hexosen in der Rübe. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 40. 243—52. Jan.)  
BEHRLE.

**László Zechmeister**, *Zur Einwirkung von Acetylbromid auf Cellulose*. Unversehrte Cellulosefaser verhält sich gegen Acetylbromid träge u. nimmt weder Br noch Acetylgruppen in nennenswerter Menge auf. Die Hydroxyle werden nur in dem Maße reaktionsfähig, wie die Cellulose in Lsg. geht bzw. tiefgehend abgebaut wird. Bei dem acetylyt. Zerfall der gel. Cellulose spielen die auch in den besten Handelspräparaten nie fehlenden Beimengungen  $BrH$  u. Essigsäure eine Rolle, indem sie Spaltung bis zu einer Stufe bewirken, die dem Acetylbromid nicht mehr widersteht. In gereinigtem Acetylbromid (Dest. über Ca-Spänen) ist die Lsg. von entwässelter Baumwolle noch nach 8 Tagen nicht beendet. Stellt man das Acetylbromid durch Zusatz berechneter Wassermengen auf verschiedene Grade der Hydrolyse ein, so kann man den mit dem Hydrolysegrad des Acetylbromids zu-



nehmenden Abbau der Cellulose leicht analytisch verfolgen, indem man jeweils die Menge des ungel. gebliebenen u. des aus der Lsg. mit W. fällbaren Materials sowie dessen Zus. ermittelt. Der Mechanismus des Abbaus der Cellulose besteht darin, daß zunächst BrH der Spaltung den ersten Anstoß gibt, worauf die Veresterung der freigelegten OH-Gruppen einsetzt; hierdurch wird wieder BrH frei, der den Abbau noch mehr beschleunigt usf. Neben der fortschreitenden Umwandlung in Deriv. von niedriger molekularer Kohlenhydraten geht aber auch eine teilweise Verdrängung von  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppen durch Br einher. — Rohe *Acetobromglucose* scheidet sich aus Baumwolle u. käuflichem Acetylbromid nach 5 Tagen aus: F. 70—75°, teilweise Sinterung schon bei 40—60°, Ausbeute 50% der Theorie. — Ein Gemisch von 32,5 g Acetylbromid u. 12 g techn. „HBr in Eg.“ löst 4 g Cellulose in weniger als 2 Tagen auf u. liefert nach Ausfällen mit W. u. Ersatz des Br durch Acetyl 0,9 g *Glucose-pentacetat*, F. 127—128° (korr.) u. 0,3 g eines wahrscheinlich ein *Cellulose-octacetat* darstellenden Körpers vom F. (korr.) 193—194°. — Aus *Stärke* u. Acetylbromid entsteht im Einschlußrohr mit Br-reicheren Stoffen verunreinigte *Acetobrom-glucose*. — *Holz* löst sich in Acetylbromid ohne Rückstand. Aus Fichtenholzmehl u. techn. Acetylbromid bildet sich im Einschlußrohr durch Fällen mit Eiswasser eine hellbraune Substanz vom F. 60—70° mit einem Br-Gehalt von 25,5% (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 573—78. 7/3. [4/1.]) BUGGE.

Frank Robert Goss, Christopher Kelk Ingold und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. Teil XIV. *Dreikohlenstofftautomerie in der Cyclopropanreihe*. (XIII. vgl. THORPE u. WOOD, Journ. Chem. Soc. London 123. 62; C. 1923. I. 1118.) Vf. suchen an cycl. Substanzen, die eine der Glutaconsäure ähnliche Struktur besitzen, die Hypothese von THOLE u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 99. 2187; C. 1911. II. 1854) zu bestätigen, wonach für die Glutaconsäuren die statischen geometr. Auffassungen durch den breiteren Gesichtspunkt zu ersetzen sind, daß diese Säuren bewegliche tautomere Verbb. darstellen, u. daß die  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Kohlenstoffatome des Dreikohlenstoffsystems die gleichen Funktionen aufweisen. Diese Idee der Symmetrie stimmt nicht zu der gewöhnlichen Formel der Glutaconsäuren mit der Doppelbindung u. wurde daher gelegentlich als „semi-aromatisch“ bezeichnet. Die Erscheinung der Beweglichkeit läuft parallel mit einem Verlust an additiver Kraft (z. B. mit Cyanessigestern) u. einer Tendenz zur B. mobiler Glutaconsäuren, die darin besteht, daß Gruppen wie  $\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  sehr leicht abgespalten werden, wenn dadurch dann Verbb. mit dem zur Glutaconsäure-tautomerie nötigen beweglichen H-Atom entstehen.

Als Ausgangspunkt der Unters. wählen Vf. die Säure I, die — wie Glutaconsäure — nur in der einen „normalen“ Struktur I. (F. 200°) vorkommt, obgleich nach den Rkk. in Lsg. eine Phase der „labilen“ Form II. bestehen muß. Die Form I. ist sehr stabil besonders auch gegen Reduktionsmittel, wird in sd. Lsg. von Na-Amalgam nicht angegriffen, u. selbst Erhitzen mit HJ zerstört das glutaconische System nicht, da sich die normalen u. labilen Formen (III. u. IV.) der  $\beta$ -Methylglutaconsäure bilden. Aus der erwähnten Tendenz zur B. eines labilen H-Atoms erklärt sich, daß das Bromsubstitutionsprod. (V.) durch k. verd. Alkali zu I. reduziert wird. — Die eine Form der Cyclopropensäure (I.) bildet drei gut charakterisierte Äthylester, den normalen (VI.), den labilen (VII.) u. den Enolester (VIII.), die sich nach der Stellung des beweglichen H-Atoms unterscheiden, u. wobei der n. in den Enolester u. umgekehrt nur über den labilen umgewandelt werden kann. — Die Isomerie der 3 Ester ist nicht bloß physikal. Natur. Der n. Ester (VI.), F. 38 bis 39°, Kp.<sub>20</sub> 135°, hat die Struktur der freien Säure (I.), da nur er aus deren Ag-Salz mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  entsteht, wenn auch bei deren Esterifizierung mit  $\text{A.} + \text{H}_2\text{SO}_4$  ein Gemisch der 3 Isomeren sich bildet. Dazu stimmen auch seine sonstigen Rkk., er gibt kein Na-Deriv. u. kein farbiges Fe-Salz. Der labile Ester (VII.), Kp.<sub>20</sub> 155°, gibt



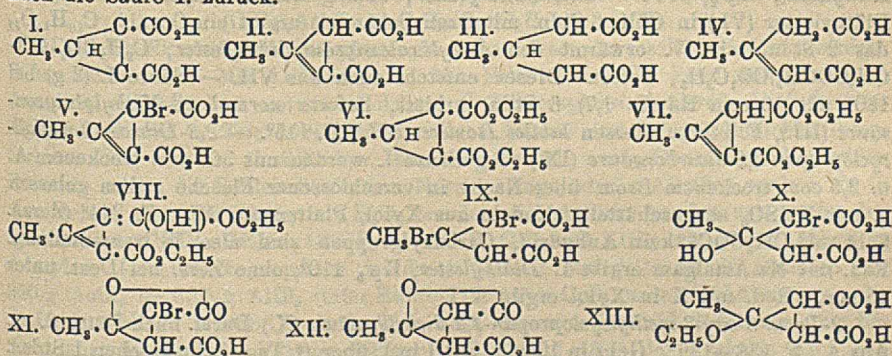
dagegen mit k. verd. alkoh.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , bezw. k. konz. wss. Alkalien Alkalisalze des Enolesters, ist aber von letzterem scharf dadurch unterschieden, daß er unl. ist in k. verd. Alkali u. nicht sofort mit  $\text{FeCl}_3$  eine Färbung eintritt. Der Enolester (VIII.) löst sich sofort in k. verd.  $\text{NaOH}$  zum gelben Na-Deriv., gibt sofort Farbenrk. mit  $\text{FeCl}_3$  u. ist gefärbt im Gegensatz zu den farblosen Isomeren. Der Enolester geht in den labilen sowohl fl., als in Lsg. mit mäßiger Schnelligkeit über: wird die tief orangefarbene Lsg. seiner Na-Verb. angesäuert, z. B. mit Essigsäure, so verändert sie sich unter Auftreten der orangebraunen Färbung des Enolesters in einer halben Stde. zur Farblosigkeit des labilen Esters, H Ion (ein Tropfen  $\text{HCl}$ ) setzt die Dauer auf 1—2 Minuten herab. Aus allgemeinen Gründen muß der umgekehrte Wechsel sich ebenso vollziehen: wenn auch der Prozentsatz an Enolester im Gleichgewichtsgemisch sehr klein ist, so zeigt doch stets der labile Ester schwache Farbrk. mit  $\text{FeCl}_3$ . — Bei gewöhnlicher Temp. ist erst nach 6 Monaten ein ansehnlicher Betrag des labilen in den n. Ester übergegangen, u. die beiden Ester können durch fraktionierte Dest. im Wasserpumpenvakuum getrennt werden. Bei Atmosphärendruck besteht aber das Destillat nur aus reinem labilen Ester. — Mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  läßt sich ein Gleichgewicht erreichen, das 40% n. Ester, Spuren der labilen u. Enolester u. 60% der Na-Verb. enthält. Das Gleichgewicht ohne Alkali besteht aus 95% VI., 5% VII. u. Spuren von VIII. Die Ester bilden dieselbe Säure zurück. Wie die Äthyl-, so verhalten sich auch die 3 Methylester. Zu bemerken ist, daß die Ester sich nicht alkylieren lassen.

FEIST (LIEBIGS Ann. 428. 25; C. 1922. III. 985) kam in seiner Arbeit zu irrigen Auffassungen über die Säure I. vom F. 200°. Er teilt ihr eine s. Formel (mit einer Doppelbindung) zu u. läßt daraus über ein Dibromid, F. 244°, ein a. Isomeres vom F. 189° entstehen. Sorgfältige Nacharbeit von FEISTS Resultaten ergab, daß die Säure F. 189° nur eine unreine Form der Säure 200° ist. Beide Säuren sind in Chlf. u. Ä. gleich l., ihre Ca Salze sind kristallograph. ident., die von FEIST angegebene verschiedene Sublimierbarkeit läßt sich auf den Einfluß der Verunreinigung der Probe F. 189° zurückführen. Wird letztere aus Xylol statt aus W. umkristallisiert, so steigt der F. sofort auf 200° u. das Prod. sublimiert leicht. Das Dibromprod., F. 244°, das aus I. über II. entsteht, hat die Formel IX. — Ebenso wie bei der Säure gibt FEIST auch die Konst. der Derivv. unrichtig. An Hand der Rkk. zeigen Vf. unter Anführung von Raumformeln, daß der durch Einw. von Bromwasser entstehenden Bromsäure, F. 138—139°, die Formel X., dem daraus durch Wasserabspaltung sich bildenden Bromlacton, F. 171° (FEIST 168°), die Formel XI. u. dem durch Red. hieraus entstehenden Lacton, F. 144° (FEIST 141°), die Formel XII. zukommt. Letztere geht nach FEIST mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Überschuß von Soda über in Säure I., was aber nicht von einer Wrkg. des Hydroxylamins herrührt, sondern von der Aufspaltung des Lactons zur entsprechenden Oxyssäure u. zur Wasserabspaltung aus letzterer mittels des überschüssigen Alkalis. — Eine Tabelle im Original veranschaulicht diese Übergänge. — Eine Additionsrk. der labilen Form der Ester (vgl. VII.) ist die B. von Säuren u. Estern des Typus XIII. mittels alkoh. Alkalialkoholate. Die Stellung der Alkoxygruppe ist durch Red. zur  $\beta$ -Methylglutaconsäure bewiesen. — Die alkal. Oxydation mit Permanganat gibt weitere Evidenz für das Vorhandensein der labilen Säure (II), da dadurch *Malonsäure* gebildet wird; eine Säure der FEISTSchen Konst. hätte zu Methylmalonsäure geführt, die hierbei nicht zu finden war. — Zur weiteren Bestätigung der Formeln wurden bei den Estern VI. u. VII. die Ozonide dargestellt u. mit W. aufgespalten, was den zu erwartenden *Diäthylester der Acetyloxalessigsäure* (NEF, LIEBIGS Ann. 276. 221) ergab.

Versuche. Der zur Darst. der Säure I. nach den Literaturangaben eingeschlagene Weg wurde so verbessert, daß aus 6 kg *Acetessigester* 1 kg an I. zu



erhalten waren. — *Isodehydressedigsäureäthylester*. Durch 1500 g Acetessigester wurde in einer guten Kältemischung während 8 Stdn. ein schneller Strom trockener HCl durchgeleitet. Aufbewahren im Dunkeln unter Schutz vor Feuchtigkeit, nach einer Woche wieder Sättigen mit HCl. Nach einer Woche Ausschütteln mit 3 l W. u. 750 ccm n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die aus den Waschfl. entsprechend isolierten Rückstände wurden zur Hauptmasse des Öles mit 500 ccm Ä. gegeben, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, u. die Fraktion  $\text{Kp.}_{10}$  160—190° weiter verwendet. Ausbeute 700 g = 63%. — *Bromisodehydressedigsäureäthylester*. Zu 500 g obiger Fraktion in 1 l Chlf. (Eiskühlung) wurden 150 ccm trockenes Brom unter gelegentlichem Umschütteln zugepfropft. Nach Stehen über Nacht Verjagen der HBr (Dampfbad), Verd. mit 1 l Ä., Waschen mit W. u. Sodaslg. Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$ , Abdest. der Lösungsm., Umkrystallisieren des harten Kuchens aus wenig 95%ig. A. Ausbeute 600 g = 83%, F. 87°. — *3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclopropen-1,2-dicarbonssäure* (I). Zu 275 ccm sd. 28%ig. KOH-Lsg. in einer 1500 ccm Flasche werden 50 g der geschmolzenen vorigen Verb. rasch gegeben, wobei die Flasche unter einem Winkel von 40° geneigt wird, um Verluste durch den 1 Min. nach der Zugabe stürm. entweichenden Ä. zu vermeiden.  $\frac{1}{2}$  Stde. Kochen; k. genau ausneutralisieren mit 45 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 45 ccm W., mit Ä. extrahieren. Der Ä.-Rückstand wurde nach Stehen im Vakuumexsiccator über KOH in W. gel. u. 5 Stdn. mit Tierkohle gekocht. Ausbeute 15,5 g = 60%. Umkrystallisieren aus Essigester. Aus Xylol oder durch Sublimation Nadeln. F. 200°, Gasentw. bei 220°. Verunreinigungen ergeben Zers. beim F. Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid kein Anhydrid, anscheinend aber im Rohr bei 220° damit ein *Oxyanhydrid*,  $\text{Kp.}_{10}$  185—190°. Bildet ein Alkalisalz, ein gefärbtes Fe-Salz, wie auch die Säure I. zurück.



Normale, labile u. Enolester der Säure I. Behandlung der Säure F. 200° (I) mit A. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert zu 95% den n. Ester, der bei -40° prakt. vollständig abgeschieden ist. Wurde auf k. Filter gesammelt u. auf Tonteller gestrichen, bis 40%ig. wss. KOH sich bei 40° damit nicht mehr gelb färbte. Aus dem Filtrat vom n. Ester in Ä. wurde mit 10%ig. KOH der Enolester entfernt, u. nach Verdampfen des Ä. der reine labile Ester in einer Ausbeute von 4—5% erhalten. Der alkal. Extrakt gab nach Neutralisieren qualitative Rk. auf den Enolester. *Normaler 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclopropen-1,2-dicarbonssäurediäthylester* (VI). Darst.: 1. wie oben, 2. aus dem Ag-Salz der Säure mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , 3. durch Erhitzen von VII. oder VIII. in A. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4. aus VII. oder VIII. bei gewöhnlicher Temp. (1—2 Jahre), 5. zu 40% aus VII. oder VIII. mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (2 Tage, 60°). Große rhomb. Krystalle; F. 38—39°,  $\text{Kp.}_{10}$  135° ohne Zers. oder Isomerisation. Kann vom labilen Ester getrennt werden 1. durch Ausfrieren bei -40°, 2. durch fraktionierte Dest. bei vermindertem Druck, 3. mittels k. verd.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , das mit dem labilen Ester die Na-Verb. des Enolesters bildet, die nach Eingießen in W. beim Extrahieren mit Ä.



zurückbleibt. Ansäuern der wss. Lsg. mit Mineralsäuren führt den Enolester schnell wieder in den labilen über. Trennung ist quantitativ. Addiert Brom, entfärbt alkal.  $\text{KMnO}_4$ . — *Labiler Diäthylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (VII.), Darst.: 1. durch Esterifizierung der Säure (s. o.), 2. aus VI. mit A. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3. aus VIII. durch Stehenlassen, Erhitzen oder saure Katalyse bei Zimmertemp., 4. durch Dest. von VI. bei gewöhnlicher Temp.,  $\text{Kp}_{755}$  236°, wobei ca. 40% eines nicht flüchtigen Polymeren entstehen. Das frische Destillat enthält ziemlich Enolester, der entweder durch Alkali entfernt wird, bezw. je nach 24 Stdn. in VII. übergeht, viel rascher mit Katalysatoren u. beim Erhitzen. Wird bei  $-40^\circ$  sehr viscos ohne zu krystallisieren,  $\text{Kp}_{20}$  155°. Absorbiert rasch Brom, entfärbt sofort alkal.  $\text{KMnO}_4$ . — *Enoldiäthylester* (VIII.). Darst. in kleiner Menge 1. aus der Säure, 2. aus den Isomeren mit A. +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3. durch Dest. der Isomeren, zu 60%, 4. aus VI. mit h. konz.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg.; quantitativ, 5. aus VII. mit k. verd.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . L. in 10%ig. wss. KOH, wodurch er sich von den Isomeren trennen läßt, gibt intensiv karmoisinrote Farbe mit  $\text{FeCl}_3$ . Na- u. K-Derivv. sind harzig. — 10 g eines der reinen Ester mit 1 Äquivalent  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  behandelt ergaben die in der Tabelle verzeichneten Ergebnisse in g:

Bedingungen	aus n. Ester			aus labilem oder Enolester		
	VI.	VIII.	XIII.	VI.	VIII.	XIII.
10 Min. bei 25° . . . . .	9	0	0,0	0	9	0,0
1 Stde. bei 60° . . . . .	6	2	0,2	1	8	0,0
48 Stdn. bei 60° . . . . .	3	5	0,6	3	5	0,6

*Normaler 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester*, Nadeln, F. 33 bis 34°,  $\text{Kp}_{20}$  122°, dest. bei 782 mm mit geringer Polymerisation. — *Labiler Dimethylester*,  $\text{Kp}_{20}$  135°. — *Enoldimethylester*, analog dem Diäthylester. — Der n. Diäthylester (VI.) in Chlf. 6 Stdn. mit Ozon behandelt ergibt ein Ozonid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ , das 2 Stdn. mit W. erwärmt den *Acetyloxalessigsäurediäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{CO}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , liefert. Dieser entsteht auch aus VII. — Säure I. (2 g) bei 180° mit 10 ccm HJ (D. 1,7) 6 Stdn. erhitzt, lieferte *normale  $\beta$ -Methylglutacensäure* (III.), F. 149° u. dessen *labiles Isomeres* (IV.), F. 115°. — *2,3-Dibrom-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (IX.). 5 g Säure I. werden mit 300 ccm trockenem A. u. 2,5 ccm trockenem Brom über Nacht in verschlossener Flasche stehen gelassen u. mit  $\text{KHSO}_5$  ausgeschüttelt. Nadeln aus Xylol, Platten aus W., F. 244° (Zers.). Gibt mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  kein Anhydrid, Carboxylgruppen sind also in trans-Stellung. Red. mit Na-Amalgam ergibt I. *Diäthylester*,  $\text{Kp}_s$  170°, ohne Zers. bei Dest. unter 15 mm. Red. mit K in Xylol ergibt VII.

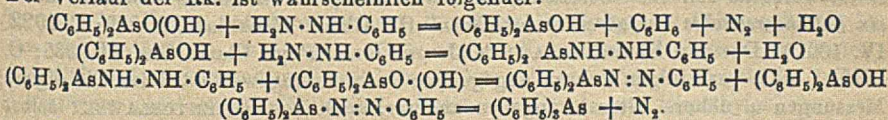
*2-Brom-3-oxo-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (X.) Darst. nach FEIST (l. c.). Aus Ä., F. 138—139°. Geht in 10%ig. KOH in I. über (1 Tag, beim Kochen 1 Stde.). — *Lactonsäure der 2-Brom-3-oxo-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (XI.). Darst.: 1. durch Sublimation der freien Oxysäure (FEIST), 2. durch Erhitzen von IX., 3. aus IX. in sd. W. Nadeln aus Xylol, F. 171°, sublimiert in Platten. Gibt mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{Br}_2$  (+ Fe) die Säure IX. über deren Chlorid u. mit 4%ig. Na-Amalgam ( $\text{CO}_2$ -Strom, 50—60°) die *Lactonsäure der 3-Oxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (XII.) Nadeln aus Xylol, F. 144°. Alkalien liefern Salze der freien Oxysäure, die selbst nicht isoliert werden konnte, aber mit 10%ig. NaOH leicht in I. übergang. — *3-Methoxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäuredimethylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Aus dem n. Dimethylester (9 g) mit 2 g Na in 30 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. sofortiges Gießen in 1 l Ä. Prismen aus Bzl., F. 98°. — *Monomethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4$ . Darst. der Mischung wie oben aber bei gewöhnlicher Temp. 1 Stde. stehen lassen, dann 2 Stdn. kochen, u. k. in verd. HCl gießen. Aus Xylol Prismen, F. 136°, einige Grad darüber Zers. Sublimiert unzers. in Nadeln. Daneben entsteht auch obiger Dimethylester. — *3-Athoxy-3-methylcyclopropan-1,2-dicarbonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (XIII.). Entsteht als Nebenprod. der Behandlung der Ester VI., VII. u. VIII. mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Nadeln aus Xylol,



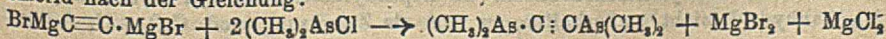
F. 156° (Zers.). Gibt mit sd. HJ (D. 1,7, 4 Stdn.) normale  $\beta$ -Methylglutaminsäure. (Journ. Chem. Soc. London 123. 327—61. Febr. 1923. [1/12. 1922.] South Kensington, Imp. Coll. of Science and Techn.)

BEHRLE.

**Heinrich Wieland**, *Einige Beiträge zur Kenntnis der organischen Arsenverbindungen*. 1. Mit **A. Kulenkampff**. Mit Hilfe der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. läßt sich  $\text{AsCl}_3$  direkt in den Benzolkern einführen, wenn man auf 1 Mol.  $\text{AsCl}_3$  2—3 Mol.  $\text{AlCl}_3$  verwendet. Im besten Falle gelingt die Umsetzung von 45%  $\text{AsCl}_3$ ; es entstehen nebeneinander *Phenylarsindichlorid*, *Diphenylarsinchlorid* u. am meisten *Triphenylarsin*. In eine sd. Lsg. von 181 g  $\text{AsCl}_3$  in 1 kg Bzl. werden unter gutem Rühren im Laufe von 3 Stdn. 335 g techn.  $\text{AlCl}_3$  eingetragen, nach beendeter  $\text{HCl}$ -Entw. (ca. 12 Stdn.) wird auf Eis u. konz.  $\text{HCl}$  gegossen u. mit Bzl. durchgeschüttelt; nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen, bei der Rk. entstandenen metall. As. wird aus der Bzl.-Lsg. erhaltenes braunes Öl im Vakuum fraktioniert. Erhalten wurden: Fraktion I.  $\text{Kp}_{13}$  160—175°, II.  $\text{Kp}_{13}$  180—205°, III.  $\text{Kp}_{13}$  210—230° (Hauptmenge 218—225°), III., das bald erstarrte, erwies sich als *Triphenylarsin*, I. u. II. bestanden aus *Phenylarsindichlorid* bzw. *Diphenylarsinchlorid*. — Mit **W. Madelung**. Trägt man in 11 g auf dem Wasserbad erwärmtes Phenylhydrazin allmählich 26 g Diphenylarsinsäure ein, so findet Rk. unter  $\text{N}_2$ -Entw. statt. Nach beendetem Eintragen wird die M. im Ölbad einige Minuten auf 150° erhitzt, aus der erstarrten Schmelze erhält man aus Eg. umkristallisiert *Triphenylarsin*, F. 58°. Der Verlauf der Rk. ist wahrscheinlich folgender:



Dieselbe Rk. tritt mit Phenylarsensäure ein; Arsensäure selbst wird zu arseniger Säure reduziert. — Mit **A. Bloemer**. Mit Hilfe von  $\text{AlCl}_3$  kann man  $\text{AsCl}_3$  an Acetylen anlagern; es entstehen dabei:  $\beta$ -Chlorvinylarsindichlorid, Di- $\beta$ , $\beta'$ -chlorvinylarsinchlorid u. Trichlorvinylarsin, alle 3 Verb. sind bei gewöhnlicher Temp. farblose Öle, unzers. destillierbar, besitzen Geruch nach Geranium; die beiden Chloride reizen die Schleimhäute von Nase u. Auge, starke Alkalien spalten sie in Acetylen u. arsenige Säure, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden sie oxydiert zu den entsprechenden Arsinsäuren  $(\text{CHCl}\cdot\text{CH})\text{As}\cdot\text{O}(\text{OH})_2$  u.  $(\text{CHCl}\cdot\text{CH})_2\text{AsO}(\text{OH})$ , die durch Alkali in Acetylen + Arsenat gespalten werden. Darst.: Man leitet in ein Gemisch von 360 g  $\text{AsCl}_3$  + 66,5 g  $\text{AlCl}_3$  unter Rühren trocknes  $\text{C}_2\text{H}_2$  unter Eiskühlung u. gibt dreimal nach je 3 Stdn. noch je 66,5  $\text{AlCl}_3$  hinzu. Nach 12 Stdn. wird mit Eis zers., ausgeäthert u. im Vakuum (18 mm) fraktioniert. Aus der Fraktion  $\text{Kp}_{13}$  118 bis 138° wurde ein Gemisch der drei Arsine erhalten, bei  $\text{Kp}_{13}$  140—145° ging fast reines *Trichlorvinylarsin*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{As}$ , über. Farbloses Öl,  $\text{Kp. 138}^\circ$ , F. 13°, mit Wasserdampf nicht flüchtig; es wird von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht oder sehr langsam oxydiert, mit konz.  $\text{HNO}_3$  entsteht wahrscheinlich das Nitrat des tertiären Arsinoxyds. Aus den übrigen Fraktionen wurden isoliert: *Chlorvinylarsindichlorid*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{As}$ ,  $\text{Kp}_{13}$  80—88°,  $\text{Kp}_{13}$  77—78°, farblose Fl., beim längeren Aufbewahren braun werdend; geht durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  über in  $\beta$ -Chlorvinylarsinsäure, aus W. F. 129°, gibt mit Mg-Mixtur kein wl. Doppelsalz, zerfällt mit überschüssiger Lauge in  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{HCl}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_2$ . — *Dichlorvinylarsinchlorid*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{As}$ ,  $\text{Kp}_{11}$  113°, Öl, schwerer als W., wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert zu *Dichlorvinylarsinsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{As}$ , aus h. W. Prismen, F. 122°. Einw. von Äthylen auf  $\text{AsCl}_3$  +  $\text{AlCl}_3$ , wobei Verb.  $\text{As}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$  entstehen sollte, führte zu einem noch nicht näher untersuchten indigoblauen Reaktionsprod. — Mit **H. Wesche**. *Kakodylcarbid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{As}_2$ , entsteht aus *Kakodylchlorid* nach der Gleichung:



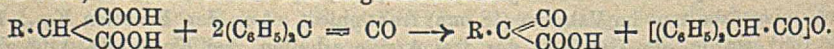


Im Vakuum unzers. destillierbare Fl. von unangenehmem Geruch u. mäßiger Giftigkeit; explodiert mit  $\text{HNO}_3$  unter Feuererscheinung, bildet mit Alkalien  $\text{C}_6\text{H}_5$  zurück. Darst.: In Lsg. von 8,2 g Mg + 38 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  in 100 ccm Ä. wird  $\text{C}_6\text{H}_5$  eingeleitet, nach beendeter Umsetzung läßt man hierzu 50 g reines Kakodylchlorid zufließen, erwärmt auf dem Wasserbad (1 Stde), zers. durch Eis u. 55 ccm konz.  $\text{HCl}$  u. dest. die äth. Lsg. Kp.<sub>14</sub> 84,5°. (LIEBIGS Ann. 431. 30—40. 10/3. 1923. [9/12. 1922.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. physikal. Ch. u. Elektrochemie.) HABERLAND.

F.-W. Klingstedt, *Ultraviolette Absorptionsspektren der Kresole*. (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 175. 365; C. 1923. I. 299.) Die Absorptionsspektren des o- u. m-Kresols in Hexanlsg. sind sehr ähnlich, sie zeigen fast am selben Platz wie das Phenol 2 breite Banden  $\lambda = 2780$  u. 2716 für o-Kresol,  $\lambda = 2796$  u. 2720 für m-Kresol, während das p-Kresol 7 enge Banden zwischen 2858 u. 2644 Å aufweist. Für o- u. p-Kresol sind die molekularen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon = 1810$  u. 1770, für p-Kresol ist  $\epsilon$  der ersten Bande 2330, der der letzten 1100. Die 7 Banden des p-Kresols lassen sich in 3 Gruppen einteilen; in jeder derselben sind die Differenzen der Frequenzen  $\Delta 1/\lambda$  konstant, u. die Intensität der Absorption  $\epsilon$  nimmt ab. Es hebt sich also auch hier das para-Deriv. durch sein Spektrum heraus. (C. r. de l'Acad. des sciences 176. 674—76. 5/3.)\* BEHRLE.

P. E. Verkade, *Calorimetrische Untersuchungen*. III. Einige Bemerkungen zu einem Versuche von Swientoslawski, die Verbrennungswärme von Benzoessäure durch ein halbtheoretisches Verfahren zu berechnen. (II. Chem. Weekblad 19. 389; C. 1922. IV. 1001.) Der von SWIENTOSLAWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 935; C. 1915. I. 943) vor einigen Jahren angegebene Verbrennungswert 6313 ist wie eigene Messungen u. nähere Literaturangaben anderer, auch von SWIENTOSLAWSKI selbst ergeben haben, zu niedrig, u. daraus hergeleitete Schlüsse werden als irrig nachgewiesen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 105—11. 15/2. 1923. [Okt. 1922.] Rotterdam, Lab. d. Commercial-Univ.) GROSZFIELD.

H. Staudinger, H. Schlubach und H. Schneider, *Über Ketene*. 42. Mitteilung. *Über die Darstellung von Ketenen aus Malonsäureanhydriden*. (41. vgl. STAUDINGER u. MEYER, Helv. chim. Acta 5. 656; C. 1923. I. 418.) STAUDINGER, ANTHES u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3539; C. 1913. II. 2041) haben gefunden, daß Ketene sich aus den gemischten Anhydriden leicht herstellen lassen, die man aus Diphenylketen u. disubstituierten Malonsäuren erhält. Bei Einw. von Diphenylketen auf monosubstituierte Malonsäuren findet die B. von Mischanhydriden nicht statt, die Rk. verläuft hier folgendermaßen:



Die entstehende Ketencarbonsäure lagert sich dann sofort in hochmolekulare Polymerisationsprodd. um. — Auch bei der Darst. schwerflüchtiger Ketene aus den gemischten Anhydriden treten Schwierigkeiten auf, z. B. beim Dibenzylnketen, wo eine Vakuumdest. zwecks Trennung des Ketens vom Diphenylessigsäureanhydrid nicht zugänglich ist, da dabei Diphenylketen entsteht u. überdest., während das Dibenzylnketen von der Säure gebunden wird. In diesem Falle führt man die Isolierung des Ketens vom Anhydrid bei tiefer Temp. mittels Lösungsm. durch. Zum Nachweis sehr unbeständiger Ketene eignen sich gut die SCHIFF'schen Basen, die mit ihnen unter B. krystallisierter  $\beta$ -Lactame reagieren. — Ein Ersatz des Diphenylessigsäureanhydrids bei den gemischten Anhydriden durch Essigsäure, Isobuttersäure oder Benzoessäure, um das Auftreten von Diphenylketen u. Diphenylessigsäure zu vermeiden, gelang nicht. Etwas bessere Ergebnisse wurden mit Oxalsäure erhalten. Aus Acetylendicarbonsäure u. Diphenylketen war ein krystallisierbares Mischanhydrid nicht zu erhalten, es trat als Zersetzungsprod.  $\text{C}_2\text{O}_3$  auf; Aceton-



dicarbonsäure u. Diphenylketen reagierten nicht, auch das etwaige Zersetzungsprod. Diketocyclobutan wurde nicht erhalten. (Helv. chim. Acta 6. 287—90. 15/3. [21/2.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

H. Staudinger, H. Schneider, P. Schotz und P. M. Strong, *Über Ketene*. 43. Mitteilung. *Über alkyl- und arylsubstituierte Ketene*. (42. vgl. vorst. Ref.) Durch Zers. substituierter Malonsäurediphenylessigsäureanhydride wurden dargestellt: *Methyläthyl-, Dipropyl-, Diamyl- u. Dibenzyl-, Methylbenzyl-, Allylmethyl- u. Phenylmethylketen*. Prüfung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Best. der Änderung des Mol.-Gew. ergab u. a. folgendes. Es polymerisiert bei 25° Dimethylketen nach 6 Stdn. zu 70%, Methyläthylketen nach 24 Stdn. zu 52%, Diäthylketen nach 20 Tagen zu 28%, Dipropylketen nach 28 Tagen zu 9%, Diallylketen nach 5 Tagen zu 75%, Allylmethylketen nach 1 Tag zu 69%. — Die Beständigkeit eines Ketens wird, wie ersichtlich, durch Einführung von Äthyl- oder Propylgruppen wesentlich erhöht; die Reaktionsfähigkeit der so substituierten Ketene hat abgenommen; sie reagieren z. B. nur langsam mit SCHIFFSchen Basen; die Farbe dagegen ist fast dieselbe geblieben. Dibenzylketen polymerisiert viel leichter als Dimethylketen, es liefert mit Benzilidenanilin ein  $\beta$ -Lactam; ein Peroxyd bildet sich wegen der schnellen Polymerisation nicht. Ein Vergleich des Dibenzylketens mit anderen Ketenen zeigt, daß die Einführung einer Phenylgruppe in die Seitenkette die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht, ohne daß die Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung gegenüber ungesätt. Substanzen zunimmt. Diallylketen, als  $\beta, \gamma$ -ungesätt. Keten, hat dieselbe Lage der Doppelbindung wie Dibenzylketen, ist aber viel beständiger als dieses. — Rein aromat. Ketene aus disubstituierten Malonsäurediphenylessigsäureanhydriden darzustellen gelingt nicht, da diarylsubstituierte Malonsäuren nicht existenzfähig sind. Verss. zur Darst. von Dimethylenketen aus dem gemischten Anhydrid der Trimethylenedicarbonsäure u. Diphenylketen führten nicht zu dem gesuchten Keten, das demnach nicht existenzfähig ist.

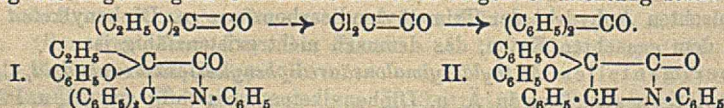
Experimentelles. *Methyläthylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid*,  $C_{24}H_{30}O_6$ , aus Methyläthylmalonsäure in Ä. u. Diphenylketen, vorsichtig aus  $CS_2$  u. PAe. umkrystallisiert F. 82° (unter  $CO_2$ -Abspaltung). — *Methyläthylketen*,  $C_6H_8O$ , aus vorigem durch Erhitzen im Vakuum, Vorlage bei  $-80^\circ$ , Kp.<sub>11</sub>  $-26$  bis  $-28^\circ$ . — *Dipropylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid*,  $C_{27}H_{36}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. Zers. bei ca. 84°. — *Dipropylketen*,  $C_8H_{14}O$ , gelbe Fl. von erstickendem Geruch, Kp.<sub>11</sub> ca. 30°; beim Auffangen in Anilin entsteht *Dipropylacetanilid*,  $C_{14}H_{21}NO$ , F. 103—104°. Das Keten polymerisiert beim Erhitzen (10 Tage bei 100°) zu *Tetrapropyldiketocyclobutan*,  $C_{16}H_{28}O_2$ , aus Bzl. farblose Krystalle, F. 61—62°. — *Dibenzylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid*,  $C_{26}H_{32}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. Krystalle, Zers. bei ca. 104°. — *Dibenzylketen*,  $C_{10}H_{14}O$ , aus vorigem durch Zers. im Vakuum, Lsg. in PAe., durch Kältemischung vom wl. Diphenylessigsäureanhydrid befreien u. im Hochvakuum dest.; Kp.<sub>11</sub> 121—122°, hellgelbe, leichtbewegliche FL., besitzt den unangenehmen Geruch der aliphat. Ketene. Ausbeute 40%. Gibt mit Anilin *Dibenzylacetanilid*, F. 152°, polymerisiert nach einem Tag vollständig zu *Tetrabenzyl diketocyclobutan*. Aus Bzl. F. ca. 250°, das beim Dest. teilweise wieder entpolymerisiert. —  $\beta$ -Lactam der  $\alpha, \alpha$ -Dibenzyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure,  $C_{29}H_{35}ON$ , durch Erhitzen des gemischten Anhydrids mit Benzilidenanilin, aus A. weiße Nadeln, F. 121°. — *Methylbenzylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid*,  $C_{30}H_{38}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. weiße Nadeln, F. 91°. — *Methylbenzylketen*,  $C_{10}H_{10}O$ , gelbe, leicht bewegliche Fl. von erstickendem Geruch, Kp.<sub>0,1</sub> 45—47°, polymerisiert sehr leicht zu einem noch nicht näher untersuchten Diketocyclobutan deriv. — *Diallylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid*,  $C_{31}H_{32}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. Zers. bei ca. 95—96°. — *Diallylketen*,  $C_8H_{10}O$ , Kp.<sub>5</sub> 29—30°, Kp.<sub>11</sub> ca. 131°, bei dieser Temp. findet teilweise Polymerisation statt, bei tiefer Temp. erstarrt das Keten zu einer kristallinen M., F.  $-123^\circ$ . — *Diallyl-*



*essigsäureanilid*,  $C_{14}H_{17}ON$ , aus  $\dot{A}$ . + PAe. F. 75–76°. — Das Keten polymerisiert zu *Tetraallyldiketocyclobutan* ( $C_8H_{10}O_2$ ), Kp. 135° u. zu einem noch nicht untersuchten dicken gelben Öl, Kp. 186°. Mit Benzylidenanilin u. Keten entsteht nur langsam eine Verb., die im Gegensatz zu anderen  $\beta$ -Lactamen in organ. Lösungsm. (auch PAe.) ll. ist, F. 42°, noch nicht näher untersucht. — (Mit P. Schlumberger): *Allylmethylmalonester*,  $C_{11}H_{15}O_4$ , Fl., Kp. 112–115. — *Allylmethylmalonsäure*,  $C_7H_{10}O_4$ , weiße Krystalle, F. 74–76°. — *Allylmethylmalonsäurediphenyllessigsäureanhydrid*,  $C_{25}H_{30}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. Zers. bei ca. 69–70°. — *Allylmethylketen*,  $C_6H_8O$ , erstickend riechende gelbe Fl., Kp. vak. 0°. — Aus Phenylmethylmalonsäure u. Diphenylketen gelang nicht die Isolierung des Mischanhydrids; es zersetzt sich schon in der Kälte unter  $CO_2$ -Entw. im Diphenyllessigsäureanhydrid u. Phenylmethylketen, das aus der PAe.-Lsg. als  $\alpha$ -Phenylpropionsäureanilid in 75% Ausbeute gewonnen wurde. — *Trimethylendicarbonsäurediphenyllessigsäureanhydrid*,  $C_{25}H_{30}O_6$ , aus  $CS_2$  + PAe. weiße Nadeln, F. 81°. Das gesuchte Dimethylenketen wurde hieraus nicht erhalten. (Helv. chim. Acta 6. 291–303. 15/3. [21/2.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)

HABERLAND.

H. Staudinger und H. Schneider, *Über Ketene*. 44. Mitteilung. *Über anorganisch substituierte Ketene*. (43. vgl. vorst. Ref.) Nach den Erfahrungen, die man mit Carbonylverb. bei Einführung von Halogen oder sauerstoffhaltigen Resten gemacht hat ( $Cl_2C=O$  u.  $(C_2H_5O)_2C=O$  sind z. B. viel beständiger als  $H_2C=O$ ), sollten auch die so substituierten Ketene ähnliches Verh. zeigen. Vf. haben aber festgestellt, daß anorgan. Substituenten gerade entgegengesetzt wirken; das Halogenatom erhöht die Unbeständigkeit u. vertieft die Farbe; die halogensubstituierten Verb. sind etwas besser existenzfähig als die sauerstoffsubstituierten. Eine Verringerung des ungesättigten Charakters findet in folgender Richtung statt:



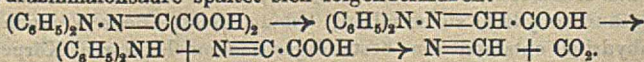
Experimentelles. *Äthylchlorketen*, es gelang nicht, mit Benzilidenanilin ein  $\beta$ -Lactam herzustellen. — *Äthylbrommalonsäurediphenyllessigsäureanhydrid*,  $C_{23}H_{27}O_6Br$ , durch Schütteln von Äthylbrommalonsäure mit Lsg. von Diphenylketen in  $\dot{A}$ , aus  $CS_2$  + PAe. Zers. bei 88–89°. — *Äthylbromketen* durch Zers. des vorigen im Vakuum, Vorlage mit fl. Luft kühlen; vorsichtig auf  $-80^\circ$  erwärmen, Rückstand in verschiedene gekühlte Vorlagen dest. Kp.  $^{1/30}$   $-40^\circ$ , braungelbes Kondensat, nur ganz kurze Zeit beständig, polymerisiert leicht, ist meist mit  $\alpha$ -Brombuttersäurebromid (aus dem Keten u. der abgespaltenen HBr entstanden) verunreinigt; Einleiten des Ketens in äth.  $C_6H_5NH_2$  Lsg. ergab *Bromisobuttersäureanilid*, F. 97–98°, entsprechend einer Ausbeute von 9% Keten. Äth. Lsgg. des Ketens sind etwas beständiger; die braunrote Lsg. wird durch W. sofort entfärbt, durch A. entsteht  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, äth. Lsgg. von Chinolin u. Benzilidenanilin reagieren sofort mit dem Keten, jedoch wurden keine krystallisierbaren Prodd. erhalten. Das Keten polymerisiert beim Stehen zu einer zähfl. M. Verb. ( $C_4H_5OBr$ ) $_x$ , ll. in  $\dot{A}$ , unl. in Bzl., beim Erwärmen Zers. unter HBr-Entw., nach Waschen mit PAe. bleibt der Ketengeruch, gut gereinigt ist das Prod. eine bornartige, fast farblose M. — *Methyläthoxymalonsäure*,  $C_6H_{10}O_5$ , aus dem von WISLICENUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 554) dargestellten Ester, aus  $\dot{A}$ . mit PAe. gefällt, Krystallmehl, F. 112°. — *Methyläthoxymalonsäurediphenyllessigsäureanhydrid*,  $C_{24}H_{30}O_7$ , aus  $\dot{A}$ . + PAe. F. 86°. Es gelang nicht, aus dieser Verb. Methyläthoxyketen zu erhalten; bei seiner Zers. wurde kein stechender Geruch wahrgenommen, es entstanden Diphenylketen, Diphenyllessigsäureanhydrid u. dunkle harzige M. Auch Äthyläthoxyketen war nicht existenzfähig. — *Diäthoxymalonester*, nach dem modifizierten Verf. von BISCHOFF



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 490) durch Zutropfenlassen von Dibrommalonester zu 50° warmer Lsg. von  $C_2H_5ONa$ . — *Diäthoxymalonsäure*,  $C_7H_{12}O_6$ , aus äth. Lsg. mit PAe. gefällt, F. 159° (Zers.). — *Diäthoxymalonsäurediphenylelessigsäureanhydrid*,  $C_{14}H_{22}O_8$ , aus  $CS_2$  + PAe. F. 101–102° unter  $CO_2$ -Abspaltung, die bei 110° lebhafter wird. Diäthoxyketen konnte aus der Verb. nicht erhalten werden. — *Äthylphenoxymalonsäure*,  $C_{11}H_{12}O_5$ , aus Chlf. + Bzl., F. 106°. — *Äthylphenoxymalonsäurediphenylelessigsäureanhydrid*,  $C_{20}H_{22}O_7$ , aus  $CS_2$  + PAe. Nadeln, Zers. bei 94°. Zers. der Zerb. im absol. Vakuum führte anfangs zu grüngelben Tröpfchen (Äthylphenoxyketen?), die rasch die orange Färbung des Diphenylketen annahmen. Zusatz von Benzilidenanilin u. Methoxybenzilidenanilin führte zu keinem Additionsprod.; mit Benzophenonanilin bildet das gemischte Anhydrid beim Zers. im Vakuum (80°) u. Zusatz von Ä. zur Schmelze ein Lactam, *Verb.*  $C_{20}H_{25}O_4N$  (I), farblose Nadelchen, F. 164°, die sich beim Erhitzen zersetzen in  $C_6H_5N=CO$  u.  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ . — *Diphenoxymalonsäuremethylester*,  $Kp_{11}$ , 210–220°, aus Ä. + PAe. Krystalle, F. 86°. Freie Säure hieraus anfangs ölig, beim Verdunsten einer äth. Lsg. Krystalle, F. 173°. — *Diphenoxymalonsäurediphenylelessigsäureanhydrid*,  $C_{18}H_{22}O_8$ , Zers. bei 79° unter  $CO_2$ -Abspaltung. Das hieraus zu erhaltende *Diphenoxyketen* (Extrahieren des Zersetzungsprod. des vorigen mit PAe.) ist nur kurze Zeit existenzfähig; durch Behandeln der PAe.-Lsg. mit Anilin wurde eine geringe Menge des Ketens nachgewiesen, daneben hauptsächlich *Diphenylacetanilid* u. *Diphenoxyessigsäureanilid*, aus Lg. F. ca. 114°. Zers. des Mischanhydrids bei Ggw. von Benzylidenanilin führt zum  $\beta$ -Lactam der  $\alpha, \alpha$ -Diphenoxy- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure,  $C_{27}H_{21}O_3N$  (II), aus Ä. weiße Krystalle, aus A. F. 165°, beim Erhitzen Zers. in Phenylisocyanat u. *Phenylketenacetal*, das der geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden konnte. —  $\beta$ -Lactam der  $\alpha, \alpha$ -Diphenoxy- $\beta$ -anisoyl- $\beta$ -anilidopropionsäure,  $C_{25}H_{25}O_4N$ , aus A. Krystalle, F. 143°. — *Diphenoxyacetanilid*,  $C_{20}H_{17}O_3N$ , aus Diphenoxyessigsäurechlorid +  $C_6H_5NH_2$  in Ä., aus Lg. weiße Krystalle, F. 120°. (Helv. chim. Acta 6. 304–15. 15/3. [21/2.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

HABERLAND.

H. Staudinger und H. Schneider, *Ketene*. 45. Mitteilung. *Versuche zur Darstellung von Allenketen*. (44. vgl. vorst. Ref.) Vf. konnten die früher von STAUDINGER u. OTT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1633 [1911]; C. 1911. II. 144) aus halogensubstituierten Zimtsäuren nicht erhaltenen Allenketene auch nach der neuen Darstellungsmethode der Ketene nicht gewinnen. Benzal- u. Isopropylidenmalonsäure gaben zwar mit Diphenylketen Mischanhydride, aber bei ihrer Zers. wurden Allenketene nicht gefunden; es entstand auch nicht bei Zers. des reinen Benzal-malonsäureanhydrids. Ebenso mißlang die Darst. stickstoffs substituierter Allenketene der Formel  $R \cdot N=C=C=CO$ , da schon die Darst. gemischter Anhydride aus den entsprechenden Malonsäuren versagte. Aus den Hydrazinomalonsäuren bilden sich nur harzige Produkte; die Benzylisonitrosomalonsäure liefert, wohl infolge Spaltung des primär entstehenden Benzylnitrosoketens,  $C_6H_5CHO$  u.  $HCN$ ; Diphenylhydrazinmalonsäure spaltet sich folgendermaßen:



Experimentelles. Zers. von *Benzal-malonsäurediphenylelessigsäureanhydrid* führte zu Diphenylketen, Diphenylelessigsäureanhydrid u. harziger M. — *Benzal-malonsäureacetanhydrid*, aus benzal-malonsäurem  $Na + CH_3COBr$ , ein nicht krystallisierender gelber Sirup zerfiel beim Erhitzen in  $(CH_3CO)_2O$  u.  $CO$ , neben dunklen Prodd., Zers. des Mischanhydrids bei Ggw. von Benzilidenanilin ergibt ein in seiner Konst. noch nicht geklärtes Prod., das auch entsteht bei Zers. von reinem *Benzal-malonsäureanhydrid*,  $C_{10}H_8O_3$ , aus benzal-malonsäurem  $Ag + (COCl)_2$  durch Schütteln in Bzl. Dieses Anhydrid ist hochmolekular u. krystallisiert nicht, aus Bzl. mit PAe.

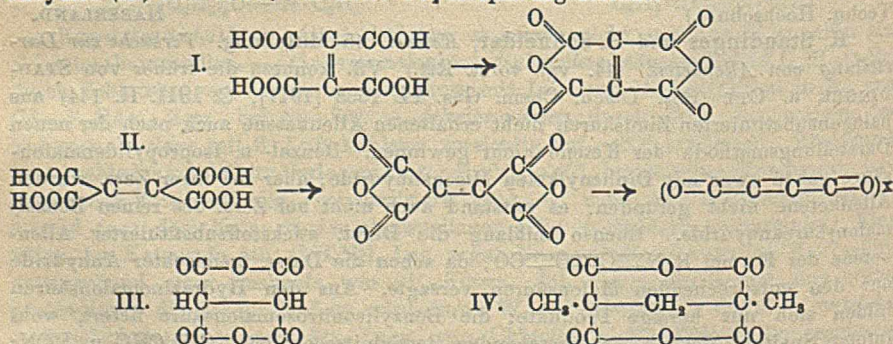


gefällt amorphes, schwach gelbes, sehr hygroskop. Pulver, beim Stehen an der Luft sich in die Säure umwandelnd, zers. sich auch im zugeschmolzenen Rohr unter  $\text{CO}_2$ -Entw. zu einem zähen Harz, sintert bei  $50-60^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw., gibt bei ca.  $100^\circ$  ein braunes dickes Öl, bei noch höherem Erhitzen keine Entpolymerisation, sondern Verkohlung. — Benzalmalonsäures Ag im Vakuum zers. liefert ein in Ä. l. gelbliches Öl, aus dem mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Zimtsäure isoliert werden kann, der Hauptanteil, Phenylacetylen hat Kp.  $138-139^\circ$ . — Zers. von Isopropylidenmalonsäurediphenylelessigsäure, auch bei Ggw. von Benzilidenanilin, ergab keinen Anhalt für B. des Ketens. — Phenylhydrazinomalonsäure u. Diphenylketen bilden nach langer Zeit einen schwach nach HCN riechenden Sirup, der viel unveränderte Säure enthält. — Diphenylhydrazinomalonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , durch Kondensation von Mesoxalsäure mit a. Diphenylhydrazin in wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lsg., aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F.  $164^\circ$ , in trockenem Zustand haltbar, beim Kochen der Lsg. zers. in  $\text{CO}_2$ , HCN u. Diphenylamin, ebenso beim Schmelzen. Mit Diphenylketen entsteht kein Mischanhydrid in der Kälte; beim Erwärmen Verharzung. — (Mit H. Schlubach.) Benzylisonitrosomalonsäure u. Diphenylketen reagierten bei gewöhnlicher Temp. nicht miteinander, beim Dest. im Vakuum zers. unter B. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  u. HCN. (Helv. chim. Acta 6. 316—21. 15/3. [21/2.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) HA.

H. Standinger und W. Kreis, Über Ketene. 46. Mitteilung. Versuche zur Darstellung von Diketenen. (45. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wurde ausgeführt, um das Verhalten zweier Ketengruppen in verschiedener Stellung zu prüfen. Von den zu vergleichenden Verb.:

1.  $\text{OC}=\text{CO}$ ; 2.  $\text{OC}=\text{C}=\text{CO}$ ; 3.  $\text{OC}=\text{C}=\text{C}=\text{CO}$ ; 4.  $\text{OC}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CO}$ ;  
5.  $\text{OC}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CO}$ ; 6.  $\text{OC}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CO}$

ist bisher nur Verb. 2, Kohlensuboxyd, bekannt gewesen. Von 3 wurden vielleicht Polymerisationsprodd. erhalten durch Anhydrierung von Äthylentetracarbonsäure, wobei nicht das Bernsteinsäureanhydrid (I.), sondern das n. Malonsäureanhydrid (II.) sich bildet, das unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zerfällt:



Verb. 4 aus Äthantetracarbonsäureanhydrid, bezw. dem Äthantetracarbonsäurediphenylelessigsäureanhydrid zu erhalten, gelang nicht. Beim Versuch der Darst. des Mischanhydrids entstand ein beständiger monomolekularer Körper, der bei hohem Erhitzen sich zersetzte. Er ist nach Ansicht der Vf. kein Malonsäureanhydrid, sondern ein Bernsteinsäureanhydrid (III.) Verb. 5 ließ sich bisher nicht darstellen, da die Dimethyläthantetracarbonsäure nicht rein erhalten werden konnte. — Verb. 6, die aus dem Mischanhydrid von Dimethyldicarboxyglutarsäure u. Diphenylketen erhalten werden sollte, wurde nicht erhalten. Diphenylketen wirkt auch hier anhydrierend, es entsteht ein Glutarsäureanhydridderiv. (IV.), das sich bei höherer Temp. zers., ohne Verb. 6 zu liefern.

Experimentelles. Dianhydrid der Äthantetracarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ , aus Äthan-



tetracarbonsäure in Ä. durch Kochen mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , unl. in Bzl. u. Ä.; aus wasserfreiem Essigester farblose Krystalle, beim Erhitzen allmählich dunkler werdend u. verkohlend. Das Anhydrid entsteht auch aus Äthantetracarbonsäure + Oxalylchlorid, oder aus dem Ag-Salz der Säure u. diesem (vgl. PHILIPPI u. HANUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1300; C. 1920. III. 276); beim Erhitzen im Vakuum vollständige Zers. ohne Ketenb., wird mit Anilin aufgespalten zu Äthantetracarbonsäure-dianilid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , das sich beim Erhitzen zers. in  $\text{CO}_2$  + Bernsteinsäure-anilid (F. 226–227°). — Äthylentetracarbonsäure, mehrere Tage mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in Ä. erhitzt, liefert unreine Äthylentetracarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ , F. 180–184°; beim Erhitzen mit Oxalylchlorid dagegen Zers. unter B. dunkelbrauner amorpher M., eventuell Polymerisationsprod. der Verb. 3; diese Prodd. entstehen auch aus dem Ag-Salz der Äthantetracarbonsäure mit Oxalylchlorid. Mit H. Hirtzel. Dimethyldicarboxylglutarsäure-dianilid,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$  (IV.), aus Dimethyldicarboxylglutarsäure + Diphenylketen; Trennung von entstandenem Diphenylsigsäureanhydrid durch  $\text{CS}_2$ , worin das Glutarsäureanhydrid unl., ll. in Essigester u. Chlf., fast unl. in Ä.,  $\text{CS}_2$  u. Bzl., aus Essigester + Bzl. umkrystallisiert F. 126–127°; beim Erhitzen Zers. ohne Ketenb. (Helv. chim. Acta 6. 321–26. 15/3. [21/2.] Zürich, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

HABERLAND.

A. Skita, Über die Stereochemie cyclischer Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren. Die Ansicht des Vfs. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1792; C. 1920. III. 920); daß bei Red. cycl. KW-stoffe, Alkohole u. Amine die B. von cis-Modifikationen aus den ungesätt. Verb. in saurer Lsg. begünstigt wird, während die trans-Formen in alkal. oder neutralem Medium entstehen, wurde an weiteren Verb. bestätigt. Aus den 3 Kresolen wurden durch katalyt. Hydrierung (kolloidales Pt) bei 70° unter Zusatz von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oder  $\text{HCl}$  die 3 cis-Methylcyclohexanole erhalten; in k. neutraler Lsg. entstanden die 3 trans-Methylcyclohexanole, während in schwach saurer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. ein Gemisch der cis- u. trans-Formen neben geringen Mengen Hexahydro-toluol entstand. Die Tabelle zeigt die Unterschiede der einzelnen Verb.

Cyclohexan	Kp.	$D_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$E_{\Sigma D}$	F. des Phenylurethans
1. 2°-Oxy-1°-methyl	169,5–170,5°	0,934	1,4623	–0,20	95°
2. 2°-Oxy-1°-methyl	166,2–166,7°	0,929	1,4590	–0,19	105°
3. 3°-Oxy-1°-methyl	174,6–175°	0,922	1,455	–0,22	91°
4. 3°-Oxy-1°-methyl	171,5–172,5°	0,918	1,458	+0,09	96–97°
5. 4°-Oxy-1°-methyl	173,5–173,8°	0,920	1,4592	+0,04	98°
6. 4°-Oxy-1°-methyl	172,8–173,5°	0,918	1,4586	+0,11	124–125°

Von diesen Verb. sind 2, 3, 4 u. 6 bekannt u. konnten ihrer Konfiguration nach definiert werden; Verb. 1. u. 5. wurden neu dargestellt. Die Hydrierung der Kresole in neutraler Lsg. bei 70° blieb schon nach Aufnahme von 2H stehen, u. es hatten sich zu 80% die Methylcyclohexanone neben etwas trans-Methylcyclohexanol gebildet. Die Erklärung hierfür findet Vf. in der Dehydrogenisation, wobei das Pt als Wasserstoffacceptor in der Wärme der Hydrierung entgegenwirkt; unter den Bedingungen der milden neutralen Rk. des Mediums stellt sich zwischen Hydrierung u. Dehydrierung das Gleichgewicht her, wodurch die Ketone gebildet werden, während bei saurer oder alkal. Rk. die Hydrierung im oben erwähnten Sinne verläuft. — GOODWIN u. PERKIN jun. (Journ. Chem. Soc. London 67. 123) hatten früher aus anderen Gründen die fl. Form der Hexahydro-o-toluylsäure als cis-, die krystallisierte Form als trans-Modifikation bezeichnet. Vf. wandelte nun 1. in das Jodid um, brachte es mit Mg-Spänen in Rk. u. erhielt durch Zers. mit  $\text{CO}_2$  daraus fl. Hexahydro-o-toluylsäure; dieselben Rkk. auf 2. angewandt führten zu



fester Hexahydro-*o*-toluylsäure, wodurch die Annahmen GOODWINS u. PERKINS bestätigt werden. Auch die v. AUWERSsche Regel (LIEBIGS Ann. 420. 91; C. 1920. I. 631) bestätigt die Befunde des Vfs. (vgl. Tabelle).

Methylester der	Kp.	D. <sup>20</sup> <sub>4</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	EΣ <sub>D</sub> <sup>1</sup>	F. des Amids
1 <sup>c</sup> -Methylcyclohexan-2 <sup>c</sup> -carbonsäure	191,5—192 <sup>o</sup>	0,970	1,4476	-0,09	152—153 <sup>o</sup>
1 <sup>c</sup> -Methylcyclohexan-2 <sup>t</sup> -carbonsäure	190—190,5 <sup>o</sup>	0,957	1,4440	+0,09	180 <sup>o</sup>

Ein bequemerer Verf. zur Darst. von 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbonsäure bietet die Hydrierung der *o*-Toluylsäure in Eg.-Lsg. mit Hilfe eines in Eg. reversiblen Pt-Kolloids; durch Behandeln mit w. HCl läßt sich die *cis*-Modifikation quantitativ in die *trans*-Form umwandeln. Aus den Estern wurden durch Red. mit Na + A. erhalten 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbinol, Kp. 188—189<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9342, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4721, EΣ<sub>D</sub> = -0,03 u. 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>t</sup>-carbinol, Kp. 192—192,5<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9224, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4665, EΣ<sub>D</sub> = -0,04, Oxydation mit Chromsäure ergab die entsprechenden Aldehyde: *cis*-Aldehyd, Kp.<sub>14</sub> 70—71<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,921, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4502, EΣ<sub>D</sub> = -0,11 u. *trans*-Aldehyd, Kp.<sub>14</sub> 72<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,912, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4498, EΣ<sub>D</sub> = +0,16, der letztere wurde als ident. erkannt mit einem bereits von WALLACH (LIEBIGS Ann. 347. 339; C. 1906. II. 599) u. DARZENS u. LEFÉBURE (C. r. de l'Acad. des sciences 142. 714; C. 1906. I. 1423) beschriebenen Aldehyd. — Die Darst. der stereoisomeren Hexahydro-*p*-toluylsäuren analog wie bei den *o*-Verbb. gelang nicht so gut, da die *cis*-Modifikation sich leicht in die *trans*-Form umwandelte u. infolgedessen ein Gemisch beider entstand. Dagegen wurde gefunden, daß bei der Hydrierung von *p*-Toluylsäureamid in saurer Lsg. nur das Amid der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>c</sup>-carbonsäure sich bildete, aus der die fl. freie Säure zu erhalten war, die, da sie beim Dest. leicht in die *trans*-Säure überging, in den Methylester verwandelt wurde. Es wurden gefunden für die *cis*-Form des Esters Kp. 198—198,5<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9654, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4459, EΣ<sub>D</sub> = -0,04, für die *trans*-Form Kp. 197—197,5<sup>o</sup>, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9600, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4451, EΣ<sub>D</sub> = +0,06. Aus beiden Estern wurde durch Red. mit Na + A. dasselbe Carbinol erhalten, das, entsprechend der stabilen *trans*-Form, nur 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>t</sup>-carbinol sein konnte, Kp. 197—198<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4646, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9167, EΣ<sub>D</sub> = 0,11; der hieraus zu erhaltende Aldehyd ist demgemäß der Aldehyd der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>t</sup>-carbonsäure, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8497, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4413, EΣ<sub>D</sub> = 0,18. — Bei der Darst. der Hexahydro-*m*-toluylsäure aus den beiden stereoisomeren Methylcyclohexanolen nach den drei beschriebenen Methoden entstand nur die eine fl. bekannte Form dieser Säure, über deren Konfiguration daher nichts Sicheres angegeben werden kann. Das Carbinol dieser Säure hatte D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9222, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4641 u. EΣ<sub>D</sub> = -0,10, der schon bekannte Aldehyd hatte D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9086, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4447, EΣ<sub>D</sub> = -0,03. — Da Kp. der beiden stereoisomeren Hexahydro-*o*-toluylsäuren sowie ihrer Ester mit denen einer von ARDAN (Dissert. Karlsruhe 1913) beschriebenen Heptanaphthencarbonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COOH, ziemlich gut übereinstimmen, wurden auch die anderen physikal. Konstanten verglichen, die jedoch gar nicht dazu paßten. Es scheidet somit für die Naphthencarbonsäure die Struktur eines 6-Ringes aus, u. die Annahme wird wahrscheinlich, daß sie das Deriv. eines Pentamethylens ist, wofür auch andere Befunde sprechen.

Experimentelles. (Gemeinsam mit H. Häuber u. R. Schönfelder.) 1-Methylcyclohexanon-2, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, durch katalyt. Hydrierung von *o*-Kresol bei 70—80<sup>o</sup> (kolloidale Pt-Lsg. enthielt auf 400 ccm 1,6 g Pt + 17,6 g Gummi arabicum), 2—3 Atm. Überdruck, bis 2H aufgenommen sind. Kp. 165—165,5<sup>o</sup> (korr.). — Semicarbazon, C<sub>2</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. F. 191<sup>o</sup>. — Bei Hydrierung zum Keton entsteht nebenbei 2<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>t</sup>-methylcyclohexan, Kp. 166—167<sup>o</sup>, Phenylurethan F. 104<sup>o</sup>. — 2<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, durch katalyt. Hydrierung von 1-Methylcyclo-



hexanon in Eg., mentholartig riechende Fl. Kp. 169,5—170,5° (korr.); *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , aus A. oder W. F. 95°. Entsteht auch aus o-Kresol: 30 g o-Kresol werden versetzt mit 10 ccm wss.  $H_2PtCl_6$  (0,7 g Pt), 10 g Gummi arabicum in 80 ccm W., 50 ccm Eg., 10 ccm konz. HCl u. 50 ccm kolloidaler Pt-Lsg. (0,3 g Pt), bei 70° unter 3 Atm. Überdruck hydriert. — *2<sup>c</sup>-Jod-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan* aus vorigem mit HJ (D. 2,0) Kp.<sub>20</sub> 96°. — *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbonsäure*, aus äth. Lsg. des vorigen u. Mg-Spänen, durch Zers. mit  $CO_2$ , Kp. 238,5—240°; *Methylester*, Kp. 191—192°; *Amid*,  $C_8H_{15}ON$ , aus A. F. 152—153°; *Anilid*,  $C_{14}H_{16}ON$ , aus W. F. 106°. — Hydrierung von Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure in saurer Lsg. mit kombinierten Schutzkolloiden: 1,5 g reine Gelatine in 50 ccm w. W. gel. u. in kochende Lsg. von 4 g  $H_2PtCl_6$  in 50 ccm Eg. eingetragen; nach Erkalten 25 ccm kolloidale Pt-Lsg. (0,2 g Pt + 1,2 g Gummi arabicum) zufügen; 40 g  $C_6H_5COOH$  in 150 ccm Eg. gel., beide, auf 50° erwärmte Lsgg. zusammengeben. Hydrierung bei 70°, 3 Atm. Überdruck ausführen. Nach beendeter Rk. wird Pt in der alkal. gemachten Lsg. mit Wasserdampf niedergeschlagen u. im Filtrat durch Ansäuern *Hexahydrobenzoesäure* gefällt, Kp. 233—234°, F. 29°. Nach diesem Verf. (unter Anwendung etwas größerer Pt-Mengen) erfolgte auch die Hydrierung von o-Toluylsäure zu *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbonsäure* (vgl. oben). — *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbinol*,  $C_8H_{16}O$ , durch Red. des Äthylesters der Säure mit Na + A., Kp. 188 bis 189°; Benzoat ölig. — *Aldehyd der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>c</sup>-carbonsäure*,  $C_8H_{14}O$ , aus vorigem in Eg. mit Chromsäure, Kp.<sub>24</sub> 70°; *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}ON_3$ , aus Essigester F. 137—138°. — *2<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}O$ , durch katalyt. Hydrierung von 1-Methylcyclohexanon-2 in alkal. oder neutraler Lsg.; ebenso aus o-Kresol in neutraler Lsg., Kp. 166—167° (korr.); *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , aus W. u. A. F. 105°. — *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>t</sup>-carbonsäure* aus vorigem analog der cis-Säure über das Jodid, oder durch Einleiten gasförmiger HCl in sd. cis-Säure, Kp. 241—242°, aus W. F. 51—52°; *Amid* F. 180°, *Anilid* F. 152°, *Methylester* F. 191—192°. — *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>t</sup>-carbinol*,  $C_8H_{16}O$ , B. analog dem cis-Carbinol, Kp. 192—192,5°; Benzoat ölig. — *Aldehyd der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-2<sup>t</sup>-carbonsäure*,  $C_8H_{14}O$ , erfrischend riechendes Öl, Kp.<sub>24</sub> 72°. *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}ON_3$ , aus A. F. 152°.

*Amid der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>c</sup>-carbonsäure* durch Hydrierung von p-Toluylsäureamid, aus A. F. 176—177°; hieraus durch Lösen in  $H_2SO_4$  mit  $NaNO_2$ -Lsg. die freie Säure, fl.; *Methylester* Kp. 198—198,5°. — *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>t</sup>-carbonsäure*; durch katalyt. Hydrierung von p-Toluylsäure in saurer Leg. entsteht Gemisch von cis- u. trans-Modifikation, das durch w. HCl in die trans-Säure umgewandelt wird; F. 220,5°; *Methylester* Kp. 197—197,5°. — *4<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}O$ , aus p-Kresol, Kp. 173,5—173,8°; *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , F. 98°. — *4<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>t</sup>-methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}O$ , aus p-Kresol in neutraler Lsg. Kp. 172,7 bis 173,1°; *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , F. 124—125°; beide Verb. liefern über das Jodid dieselbe Carbonsäure, F. 52°. — Red. der Äthylester der beiden Hexahydro-p-toluylsäuren mit Na + A. ergab *1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>t</sup>-carbinol*,  $C_8H_{16}O$ , Kp. 197,5—198,5°, oxydierbar zum *Aldehyd der 1<sup>c</sup>-Methylcyclohexan-4<sup>t</sup>-carbonsäure*,  $C_8H_{14}O$ , Kp.<sub>24</sub> 75—76°; *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}ON_3$ , F. 183°. — *Hexahydro-m-toluylsäure*, aus m-Toluylsäure in saurer Lsg. hydriert, sowie aus m-Kresol über 3<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan oder 3<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>t</sup>-methylcyclohexan, Kp.<sub>20</sub> 138°, fl. — *3<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>c</sup>-methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}O$ , Kp. 174,6—175°; *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , F. 91°. — *3<sup>c</sup>-Oxy-1<sup>t</sup>-methylcyclohexan*,  $C_7H_{14}O$ , Kp. 171,5—172,5°; *Phenylurethan*,  $C_{14}H_{16}O_2N$ , F. 76° (oder 96—97°). Jodid beider Alkohole Kp.<sub>20</sub> 90°. — *1-Methylcyclohexan-3-carbinol*,  $C_8H_{16}O$ , Kp. 198—199°, Benzoat ölig. — *Aldehyd der Hexahydro-m-toluylsäure*,  $C_8H_{14}O$ , Kp.<sub>25</sub> 95°; *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}ON_3$ , aus A. Nadeln F. 175,5°. — *Heptanaphthencarbonsäure*, Kp. 236—238°,  $D_4^{20}$  0,963,  $n_D^{20}$  = 1,4481,



$E\Sigma_D = +0,73$ . — *Methylester*, Kp. 190—192°,  $D_{20}^{20}$  0,926,  $n_D^{20} = 1,4328$ ,  $E\Sigma_D = +0,34$ . — *Amid*,  $C_8H_{15}ON$ , F. 126° (LIEBIGS ANN. 431. 1—30. 10/3. 1923. [27/10. 1922.] Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

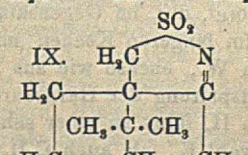
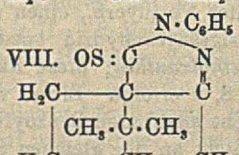
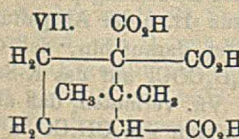
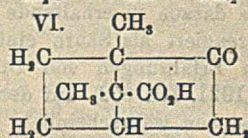
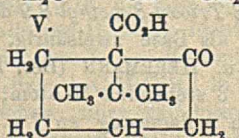
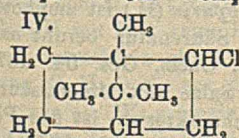
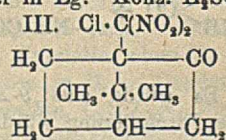
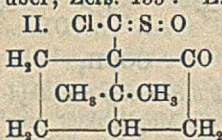
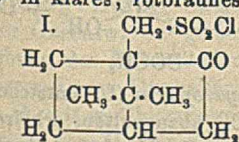
E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser, *Umwandlung von d- und l-Campher-sulfochlorid in 10-d- und -l-Chlorsulfoxydcampher; die Konstitution der Ketopinsäure und der Reichlerschen Camphersulfosäure*. Bei der Einw. von Triäthylamin oder Pyridin auf das Chlorid der d-Camphersulfosäure (I.) von REYCHLER entsteht unter Abspaltung von HCl u. vermutlich intermediärer B. eines „Sulfens“ das Triäthylamin- bzw. Pyridinsalz der Camphersulfosäure. Das hierzu nötige W. liefert ein 2. Mol. Sulfochlorid unter Übergang in *d-Chlorsulfoxydcampher*,  $C_{10}H_{18}O_2SCl$  (II.). Dieser verhält sich gegen überhitzten W.-Dampf u. gegen konz. HCl bei 80° vollkommen refraktär, kann also keine Sulfogruppe mehr enthalten. Cl wird durch Kochen mit  $AgNO_3$  nicht herausgenommen, durch Alkali erst in der Wärme abgespalten, muß also an C gebunden sein. Bei der Oxydation mit verd.  $HNO_3$  entstehen  $H_2SO_4$ , *Dinitrochlorcampher* (III.), *Ketopinsäure* (V.) u. eine S-freie, Cl-haltige Verb. Für die Konst. der Ketopinsäure kommen auf Grund der B. aus *Pinenhydrochlorid* (IV.) (GILLES u. RENWICK, Journ. Chem. Soc. London 69. 1397. 1402; C. 97. I. 816. II. 549) nur die Formeln V. u. VI. in Frage. Da jedoch bei der Oxydation *Camphoilsäure* (*Carboxyapocampfersäure*) (VII.) entsteht, die unter  $CO_2$ -Abspaltung in Apocampfersäure übergeht, scheidet VI. aus. Außerdem wird Formel VI. für eine später zu beschreibende, aus  $\pi$ -*Chlorsulfoxydcampher* entstehende *Isoketopinsäure* in Anspruch genommen. Die für *Dinitrochlorcampher* (III.) angenommene Konst. stützt sich auf den bei Erhitzen mit W. oder Kalkmilch im Bombenrohr erfolgenden Übergang in Ketopinsäure u. die Red. zu Ketopinsäurenitril durch  $Sn + HCl$ . Chlorsulfoxydcampher reagiert mit alkoh. Kali sowie mit  $NH_3$  in A. oder Ä. sofort unter B. nicht krystallisierender Prodd. Für die Säurechloridnatur spricht auch die B. eines esterartig riechenden Öles beim Kochen mit A. +  $BaCO_3$ . Alkal. Bleisg. erzeugt in der Lsg. des Sulfoxyds im methylalkoh. KOH einen rostbraunen Nd., der beim Erhitzen schwarz wird; beim Ansäuern tritt  $H_2S$  auf. Beim Behandeln des Sulfoxyds mit W.-Dampf oder bei mehrtägigem Stehen mit methylalkoh.  $NH_3$  entsteht S. Bei längerem Kochen mit W. bilden sich  $SO_2$  u. HCl. Bei Oxydation mit  $KMnO_4$  in Eg. entsteht kein Sulfon, sondern Ketopinsäure, entsprechend der angenommenen Gruppierung : C : S :. 20°/10g.  $H_2O_2$  in Eg. greift das Sulfoxyd nicht an. Mit Phenylhydrazin entsteht, in gutem Einklang mit der Formel, *Norcamporphylsulfoxyd-N-phenylpyrazolon* (VIII.), während  $\pi$ -Chlorsulfoxydcampher ein n. Phenylhydrazon liefert. Aus l-Campher gewonnener l-Chlorsulfoxydcampher liefert mit der d-Verb. ein echtes Racemat (F. 103,5°). Alle Umwandlungen ver-

	F.	$[\alpha]_D$
<i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäurechlorid . . . . .	67—68°	+31,11°
<i>l</i> - $\beta$ -Camphersulfosäurechlorid . . . . .	67—68°	—31,44°
<i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäurebromid . . . . .	93°	+26°
<i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäureamid . . . . .	132°	—
Anhydrid von <i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäureamid . . . . .	220°	—
<i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäureoxim . . . . .	177—178°	—
<i>d</i> - $\beta$ -Camphersulfosäurephenylhydrizon . . . . .	235°	—
<i>d</i> - $\beta$ -Chlorcampher . . . . .	—	—
<i>d</i> - $\beta$ -Bromcampher . . . . .	78°	+18°
<i>d</i> - $\beta$ -Bromcampheroxim . . . . .	156°	—
<i>d</i> - $\beta$ -Bromcamphersäure . . . . .	208—210°	—
Campher- $\beta$ -thiol . . . . .	66°	+6°
Acetylverb. von Campher- $\beta$ -thiol . . . . .	35°	—
Campher- $\beta$ -disulfid . . . . .	224°	—



laufen ausschließlich am C-Atom 10 des Campher-moleküls, das in keiner Verb. a. wird, so daß keine neuen Isomeren auftreten. Die von REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 122; C. 98. I. 619) als  $\alpha$ -Säure, von ARMSTRONG u. LOWRY (Journ. Chem. Soc. London 81. 1469; C. 1902. II. 1466) als  $\beta$ -Säure aufgefaßte *Campher-sulfosäure* ist auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen in guter Übereinstimmung mit LIPP (Journ. f. prakt. Ch. [2] 105. 50; C. 1923. I. 652) als 10-Sulfosäure zu betrachten. Hierdurch erklärt sich die leichte B. eines *Anhydrids* (IX.) *des Campher-sulfosäureamids*. Als 10-Derivv. sind nunmehr auch die in umstehender Tabelle enthaltenen Verb. aufzufassen.

Experimentelles. 10-Chlorsulfoxydcampher (II.). Aus 11 g Triäthylamin u. 25 g Camphersulfochlorid unter Kühlung oder aus 35 g Pyridin u. 100 g Camphersulfochlorid auf dem Wasserbade; geht nach Zusatz von W. in Ä. über; im W. verbleiben die salzsaure Base u. das Salz der Camphersulfosäure, das in das Ba-Salz übergeführt u. als solches identifiziert wurde. Federartig vereinigte, gelbliche Nadeln aus Lg., F. 85°. L. in k. Ä. u. A., unl. in Lg. u. W. in der Kälte, l. in der Wärme. Mol.-Gew. in Phenol 215, 231.  $[\alpha]_D^{18} = +58,28^\circ$  (0,1081 g in 10 ccm Bzl.);  $+136,2^\circ$  (0,1388 g in 10 ccm Chlf.). Für die l-Verb. ist  $[\alpha]_D^{18} = -58,40^\circ$  (0,1163 g in 10 ccm Bzl.);  $-136,2^\circ$  (0,1395 g in 10 ccm Chlf.). — *Norcamphorylsulfoxyd-N-phenylpyrazolon* (VIII.). Flockiger, gelber Nd. Geht bei 80° in klares, rotbraunes Harz über, Zers. 155°. L. außer in Lg. Konz.  $H_2SO_4$  l.

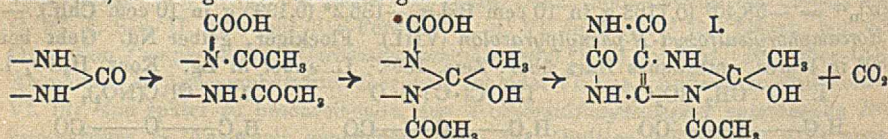


mit grüner Farbe. — Die nicht krystallisierende Verb. des Chlorsulfoxydcamphers mit Semicarbazid schm. bei 165–167° unter Schäumen. — 10,10-Dinitro-10-chlorcampher (III.). Durch Eintragen von 20 g Chlorsulfoxydcampher in ein erwärmtes Gemisch aus 80 ccm konz.  $HNO_3$  u. 50 ccm W. Kryoskop. Mol.-Gew. in Bzl. 258,5. Krystalle aus A., F. 150,5° (Zers.).  $[\alpha]_D^{18} = +52,06^\circ$  (0,1151 g in 10 ccm Bzl.);  $+55,47^\circ$  (0,1379 g in 10 ccm Chlf.); für die l-Verb.  $-52,13^\circ$  (0,1151 g in 10 ccm Bzl.);  $-55,40^\circ$  (0,1417 g in 10 ccm Chlf.). L. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *Ketopinsäure*, *Nor-10-campher-1-carbonsäure* (V.). Durch Oxydation von Chlorsulfoxydcampher mit  $KMnO_4$  u. Soda in der Wärme, ferner als Nebenprod. bei der Einw. von  $HNO_3$ . F. der d-, l- u. dl-Säure 234°. Aktiv im Sinne des Ausgangsmaterials.  $[\alpha]_D^{18} = +28,02^\circ$  (0,3034 g in 10 ccm Bzl.);  $[\alpha]_D^{18}$  der l-Verb.  $= -27,67^\circ$  (0,2422 g in 10 ccm Bzl.). — *Phenylhydrazon der Ketopinsäure*,  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ . F. akt. 150,5°, inakt. 126,5°; gibt keine Depression mit dem inakt., bei 126° schm. Phenylhydrazon der aus d-Pinenhydrochlorid dargestellten Ketopinsäure. Der von GILLES u. RENWICK angegebene F. 146° muß auf einem Druckfehler beruhen. — Die Hydrolyse des Dinitrochlorcamphers zu Ketopinsäure wurde durch 5-stäg. Er-

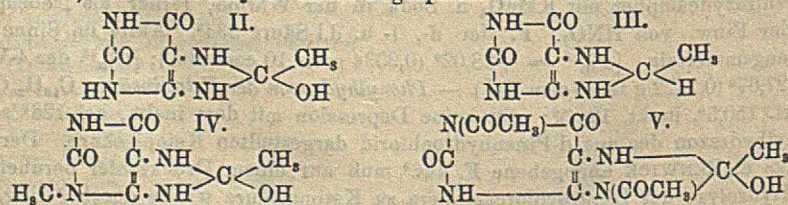


hitzen mit W. oder W. + CaCO<sub>3</sub> oder W. + Ca(OH)<sub>2</sub> auf 180° bewerkstelligt. Bei der Red. von Dinitrochlorcampher mit SnCl<sub>2</sub> u. gesätt. Eg.-HCl entsteht *Ketopinsäurenitril*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON. Krystalle aus Lg., F. 197—198°.  $[\alpha]_D^{19} = +26,45^\circ$  (0,1134 g in 10 ccm Chlf.); für die l-Verb. —26,10° (0,1044 g in 10 ccm Chlf.). Verseifung mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert *Ketopinsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 633 bis 649. 7/3. [16/1.] Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) RICHTER.

**Heinrich Biltz und Walter Schmidt, Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnsäure.** Bei der Überführung von Harnsäure in Methylxanthin mit Hilfe von Essigsäureanhydrid nach D. R. P. 121224 (C. 1901. II. 71) entsteht ein Zwischenprod., das nach Angabe des D. R. P. 126797 (C. 1902. I. 80) als 2,4-Dioxy-5,6-diacetylaminopyrimidin aufzufassen ist, bei dem auffällig ist, daß sich bei der Verseifung nur 1 CH<sub>3</sub>CO abspalten läßt. BILTZ, SEYDEL u. HAMBURGER-GLASER (LIEBIGS Ann. 428. 198; C. 1922. III. 993) haben gefunden, daß bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5,5-Diphenyl-4-oxotetrahydroglyoxalin der Glyoxalinring gespalten u. mittels einer CH<sub>3</sub>CO-Gruppe sofort wieder anders geschlossen wird. Es lag die Vermutung nahe, daß der Reaktionsverlauf bei der Harnsäure ein ähnlicher sein wird, was folgenden Verlauf ergäbe:



Es würde also *9-Acetyl-2,6,8-trioxy-8-methyl-8,9-dihydropurin* (I.) entstehen; diese Formulierung würde gut die Möglichkeit, nur 1 CH<sub>3</sub>CO abzuspalten, erklären. Das daraus zu erhaltende *2,6,8-Trioxy-8-methyl-8,9-dihydropurin* (II.) ist amphoter; es reagiert als Säure einbas., als Base zweisäurig. Die Säurenatur beruht nach den Erfahrungen von BILTZ u. HERRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1676; C. 1921. III. 652) auf dem an 3 stehenden H-Atom; die Salze mit Mineralsäuren entstehen wahrscheinlich durch Anlagerung an 7 u. 9; charakterist. ist das Perchlorat, das, im Gegensatz zu der Purinverb., einen scharfen Zersetzungspunkt hat. Beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus II. unter Abspaltung von W., ebenso wie aus I. *Methylxanthin*; diese Rk. deutet darauf hin, daß die Aufspaltung der Harnsäure an 8, 9 erfolgt. Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl auf das K-Salz von II. führt zu einer sehr leicht spaltbaren Benzoylverb. Vf. vermuten, daß also sowohl K, als auch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO nicht an der gleichen Stelle sitzen wie CH<sub>3</sub>CO in I., sondern am Stickstoff 3 oder Sauerstoff 2 der tautomeren Verb. Aus II. entsteht mit HJ *8-Methyl-8,9-dihydroxanthin* (III.), das ebenfalls amphoter ist; gegenüber HJ zeigte diese Verb. stärkere Basizität als II., da bei letzterer durch die in 8 stehende OH-Gruppe die Basizität der Nachbargruppen abgeschwächt wird. Mittels Dimethylsulfat entsteht aus II. *2,6,8-Trioxy-3,8-dimethyl-Δ-8,9-dihydropurin* (IV.); das in 8 stehende OH war durch Diazomethan auch nicht methylierbar, wie überhaupt ein direkter Nachweis dieser Gruppe durch Umsetzungen nicht möglich war. — Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Na-Salz des 2,4-Dioxy-5,6-diaminopyrimidins führte zu Verb. V., aus der 1 CH<sub>3</sub>CO leicht abgespalten werden konnte unter B. von I.





Für die Stellung einer  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe in 1 spricht die Löslichkeit von V. in Lauge, es muß also H an 3 noch vorhanden sein; man könnte diese  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppe auch in 7 annehmen, da dann 2  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppen als Substituenten vorhanden wären u. das dritte den Ringschluß bewirken würde.

Experimentelles. *9-Acetyl-2,6,8-trioxy-8-methyl-8,9-dihydropurin*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$  (I.), dargestellt nach D. R. P. 126797 (C. 1902. I. 80), aus W. farblose Nadelchen, wl. in W. (Lsg. stets gelb), Eg. u. anderen organ. Lösungsmm. Erhitzen über  $300^\circ$  führte zu Bräunung u. schließlich Verkohlung. — *2,6,8-Trioxo-8-methyl-8,9-dihydropurin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$  (II.), aus vorigem durch Lösen in w., 10%ig. NaOH u. Stehenlassen (7 Tage) bei Zimmertemp., aus 40–45-facher Menge W. umkrystallisiert tafelförmige Prismen, wl. in k. W., unl. in organ. Lösungsmm. L. in h. W., ll. in Laugen,  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. konz. Mineralsäuren, kein F., über  $300^\circ$  Dunkelfärbung u. Verkohlung. Eine Verseifung von I. zu II. (neben B. von etwas III.) wurde auch durch HJ beobachtet. — *Kaliumsalz des Trioxymethylidihydropurins*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{K}$ , aus Lsg. von II. in KOH + A. feine Nadelchen, ll. in W., swl. in A., durch Säuren Zers. in II., ziemlich beständig gegen  $\text{CO}_2$ , beim Erhitzen auf  $310^\circ$  braun werdend, Zers. bei  $415\text{--}417^\circ$ . — *Silbersalz*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4\text{Ag}$ , aus vorigem +  $\text{AgNO}_3$ , weißer, amorpher Nd., am Tageslicht unter Zers. schwarz werdend, unl. in W. u. organ. Lösungsmm., l. in Laugen, mit sd. W. Spaltung in II. — *Perchlorat*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4, 2\text{HClO}_4$ , farblose Prismen, bei  $80^\circ$  rosa werdend, bei  $163\text{--}164^\circ$  Zers. unter Gasentw. zu gelber Substanz. Wird durch W. gespalten (unter milchiger Trübung der Krystalle) in II. — *Sulfat*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ , Krystalle, ohne F., bei höherer Temp. Dunkelfärbung u. Verkohlung, durch W. Zers. in II. — *Oxydation* von II. mit w. Chlorwasser führte zu *Alloxan*. — *8-Methylxanthin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , durch Kochen von II. mit Essigsäureanhydrid, bis eine Probe des Bodenkörpers in verd. w. NaOH mit HCl keine Krystalle von II. zeigt, ident. mit dem unten beschriebenen Prod., entsteht in gleicher Weise aus I. — *Benzoylverb. des Trioxymethylidihydropurins*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus dem K-Salz +  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  in  $\text{CCl}_4$  im Rohr beim sd. Wasserbad; aus sd. W. schmale Blättchen, über  $300^\circ$  braun werdend u. verkohlend, bis  $420^\circ$  keine Zers., ll. in sd. W. u. Laugen, unl. in organ. Lösungsmm., durch sd. W. oder Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Spaltung in II. — *8-Methyl-8,9-dihydroxanthin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$  (III.), durch Red. von II. mit rauchender HJ unter Zugabe von  $\text{PH}_4\text{J}$ , aus verd. NaOH mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt Blättchen von rhomb. Umriß, über  $300^\circ$  dunkel werdend, keine Zers. bis  $450^\circ$ , unl. in W. u. üblichen Lösungsmm., sowie verd. Mineralsäuren, swl. in w. W., ll. in Laugen u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  mit hellroter, beim Erwärmen dunkelrot werdender Farbe, zeigt Murexidrk. Oxydation mit Chlorwasser führte zu *Alloxan*. — *Jodwasserstoffsäures Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4, \text{HJ}$ , sechsseitige Täfelchen, von  $100^\circ$  ab Bräunung, über  $200^\circ$  starke Jodabscheidung, danach Aufhellung u. langsames Verkohlen; durch W. u. A. Abspaltung von HJ. Ein Perchlorat, Sulfat oder Nitrat ließen sich nicht herstellen, da bei schwachem Erwärmen der Substanz mit diesen Säuren Zers. eintrat. — *2,6,8-Trioxo-3,8-dimethyl-8,9-dihydropurin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  (IV.), aus Lsg. von II. in KOH u. Dimethylsulfat, aus W. + A. feine Nadelchen, seidenglänzend, bei ca.  $283^\circ$  braun werdend u. schwach sintend, bei  $304^\circ$  Zers. u. starke Gasentw.; öfters umkrystallisierte Präparate sinterten nicht; ll. in sd. W., wl. in k. W., unl. in A., Aceton, Essigester u. Ä. Keine Abspaltung von  $\text{CH}_3$  durch h. Säuren oder Laugen, bei längerer Einw. vollständige Zers. Verb. färbt sich bei längerem Stehen an der Luft oberflächlich hellrot. Oxydation mit w. Chlorwasser unter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin führte zu *Methylviolursäuremonohydrat*, aus W. Nadelchen, Zers. bei  $202\text{--}203^\circ$  unter Rötung u. starkem Aufschäumen. Kochen von IV. mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Pyridin führte zu *3,8-Dimethylxanthin*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , aus W. glänzende Nadelchen, Zers. bei  $353\text{--}355^\circ$  unter Gasentw., wl. in sd. W., unl. in k. W., A., Ä. u. Chlf., ll. in Laugen u. verd. Säuren. — *2,4-Dioxy-5,6-di-*



*aminopyrimidin* durch Umlagerung von Cyanacetylharnstoff (D. R. P. 175 415; C. 1906. II. 1590), Nitrosieren mit  $\text{NaNO}_2$ , wobei das neutrale Na-Salz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{Na}$ , entsteht, u. Red. der sd. wss. Lsg. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Ausfällen als *Sulfat des 2,4-Dioxy-5,6-diaminopyrimidins*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus h. W. gelbliche Prismen, bis  $320^\circ$  keine Zers. — Natriumsalz des 2,4-Dioxy-5,6-diaminopyrimidins,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{Na}$ , aus dem Sulfat durch Versetzen mit carbonatfreier  $\text{NaOH}$  u. etwas A., hellgelb-bräunliche Krystallblättchen, ll. in W., beim Erhitzen Verkohlung. Salzsaures Salz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , hellgelbe Täfelchen, Zers. bei  $253\text{--}255^\circ$  unter Gasentw., l. in W. — Erhitzen des eben beschriebenen Na-Salzes mit Essigsäureanhydrid + Pyridin führte zur *Diacetylverb. des Trioxymethyläthydropurins*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4$  (V.), aus A. oder Essigsäureanhydrid bräunliche Prismen, oberhalb  $250^\circ$  braun werdend, kein F., ll. in h. W., Laugen u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , l. in sd. A., wl. in k. A., unl. in Chlf. u. Ä., wahrscheinlich ident. mit der im D. R. P. 126797 als *Triacetyldiaminouracil* bezeichneten Substanz; geht durch Verseifen über in *Trioxymethyläthydropurin*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$  (II.), in jeder Beziehung ident. mit der vorher beschriebenen Verb. Verwendet man zur Umsetzung des Na-Salzes mit Essigsäureanhydrid ein carbonathaltiges Na-Salz, so erhält man das *Monohydrat eines Na-Salzes des Diacetyltrioxymethyläthydropurins*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus A. Nadelchen, Sintern bei  $135^\circ$ , Zers. bei  $258\text{--}260^\circ$ , woraus durch Verseifung *Acetyltrioxymethyläthydropurin* (I.) erhalten wurde. — *8-Methylxanthin*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$ , fällt als Nebenprod. bei der Darst. von I. ab. Wird gereinigt über das Kaliumsalz, schmale Blättchen, von rhomb. Umriß, durch Versetzen der sd. Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Krystalle entstehen, wenn die Abscheidung in sehr großer Verdünnung langsam stattfindet. Prismen, von  $300^\circ$  ab Bräunung, Schwärzung u. Verkohlen, swl. in sd. W., l. in verd. h. Säuren, in konz. Säuren u. Laugen unter Salzbildung l. Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  gab  $(\text{COOH})_2$ , in saurer Lsg. außerdem Alloxan. — Perchlorat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{HClO}_4$ , Täfelchen von rhomb., fast rechteckigem Umriß, Bräunung von  $275^\circ$ , Zers. bei  $292\text{--}294^\circ$  unter starkem Aufschäumen, mit W. Trübung unter Abspaltung von  $\text{HClO}_4$ . — Jodwasserstoffsäures Salz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$ , Täfelchen, geben bei  $200^\circ$  Jod ab, dann Bräunen u. Verkohlen, mit W. milchige Trübung der Krystalle, Abgabe von HJ. — Schwefelsäures Salz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , vierseitige Prismen, von  $200^\circ$  ab leichtes Sintern, Bräunen u. Verkohlen mit W. leicht spaltbar. — Dinitrat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ , aus 0,5 g 8-Methylxanthin + 3 cem konz.  $\text{HNO}_3$ , Nadelchen, über  $200^\circ$  Bräunung u. Verkohlen, mit W. Rückbildung des Xanthins. — *Mononitrat*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ , aus 1 g 8-Methylxanthin in 6 cem w. W. + 3 cem konz.  $\text{HNO}_3$  durch Erhitzen im Wasserbad, kleine prismat. Krystalle. Sonstiges Verh. wie Dinitrat. Oxydation hat bei beiden Verbb. durch  $\text{HNO}_3$  nicht stattgefunden. (LIEBIGS Ann. 431. 70 bis 104. 10/3. [13/1.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) HABERLAND.

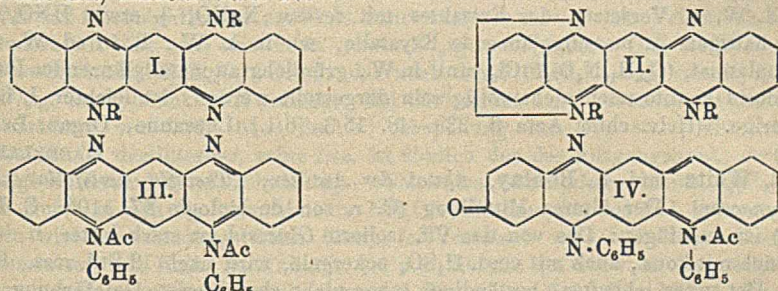
Heinrich Biltz und Lisbeth Herrmann, *Über die Löslichkeit von Harnsäure in Wasser*. Lsgg. von Harnsäure in W. zeigen in großem Maße Übersättigungserscheinungen, die recht lange bestehen bleiben. Durch andauerndes Schütteln mit dem Bodenkörper bei der Meßtemp. kann diese Erscheinung bei Löslichkeitsbest. der Harnsäure beseitigt werden. Als Mittel aus 5 verschiedenen lange geschüttelten Verss. erhielten Vf. nach Abzug der in Lsg. gegangenen Glasteile 0,0223 g Harnsäure in 1 l W. bei  $14^\circ (\pm 0,5^\circ)$ . — Gesätt. Lsgg. von Zimmertemp. durch Abkühlen der h. Lsgg. konnten nicht erhalten werden; der Übersättigungszustand ist auch hier durch Schütteln — jedoch schwer — zu überwinden. Als Mittel aus 5 Verss. bei verschieden langer Schütteldauer (bis zu 36 Stdn.) wurden 0,0295 g Harnsäure in 1 l W. von  $14^\circ (\pm 0,5^\circ)$  gefunden; es ist anzunehmen, daß bei noch längerem Schütteln dieser Wert sich dem obigen noch mehr genähert hätte. Die von His u. PAUL (Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 1; C. 1901. I. 21) beobachtete Zunahme der Löslichkeit bei längerem Schütteln konnten Vf. nicht bestätigen. Durch besonderen



Vers. stellten Vff. noch fest, daß *Harnsäure* beständiger ist, als allgemein angenommen wird. Eine wss. Lsg. mit  $p_H$  4,64 zeigte nach Eindampfen u. Wiederlösen  $p_H$  4,70; eine wss. Lsg. von *3,9-Dimethylharnsäure* mit  $p_H$  5,52 zeigte nach 2-monatigem Aufbewahren in einer Flasche  $p_H$  5,58, es können demnach saure Zersetzungsprod., die  $p_H$  herabsetzen würden, nicht entstanden sein. (LIEBIGS ANN. 481. 104—11. 10/3.)

HABERLAND.

F. Kehrmann und Peter Lenzing, *Über Fluorindiniums Salze*. Alkali-beständige Salze lassen sich von s. (I.) u. a. (II.) Diarylfluorindinen darstellen, wobei die Addition wahrscheinlich an einem der beiden nicht arylierten N-Atome erfolgt. Aus II. entsteht durch Oxydation mit Chromsäure nicht die zu erwartende Diazoniumverb. III., sondern Verb. IV.



Experimentelles. *Isodiphenylfluorindin*,  $C_{30}H_{20}N_4$  (II, R =  $C_6H_5$ ), aus 2 g Oxyposafranochlorhydrat, 4,2 g o-Aminodiphenylaminchlorhydrat u. 50 g  $C_6H_5 \cdot COOH$  bei 220—230° (Ölbad). — *Monoperchlorat des Monomethyldiphenylfluorindiniums*,  $C_{31}H_{25}N_4O_4Cl$ , aus s. Diphenylfluorindinbase (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2442) in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat erhitzt u. Versetzen mit  $HClO_4$  nach Entfernen des  $C_6H_5NO_2$ ; aus A. bronze glänzende Nadelchen. Durch Zufügen von  $HClO_4$  zur sd. alkoh. Lsg. entsteht das Diperchlorat,  $C_{31}H_{24}N_4O_8Cl_2$ , messingglänzende Nadelchen; beide Salze sind fast unl. in W., l. in sd. 80—90%ig. A., swl. in absol. A. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  grünlichblau, rot fluoreszierend, auf Zusatz von Alkali bis fast zur Neutralisation erfolgt, unter B. des einsäurigen Salzes, Umschlagen in Reinblau u. fast völliges Verschwinden der Fluoreszenz; überschüssiges Alkali bewirkt in der alkoh. Lsg. in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen jedoch entsteht violettrote Färbung, feurigrot fluoreszierend, infolge Abspaltung des  $OH_3$  u. B. von Diphenylfluorindin; wss. Lsgg. der Salze schmecken stark bitter; tannierte Baumwolle u. Seide werden ähnlich wie durch Methylenblau gefärbt; Lichtechtheit auf Seide ist besser als bei diesem. — *Diperchlorat des Äthylidiphenylfluorindiniums*,  $C_{33}H_{25}N_4O_8Cl_2$ , B. analog der Methylverb., aus A. rotviolett-metallglänzende Blättchen, swl. in W., ll. in verd. A., Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  grünlichblau, dunkelrot fluoreszierend, wird nach Neutralisieren mit  $NH_4OH$  reinblau, unter Verschwinden der Fluoreszenz. Alkoh. Lsg. mit Lauge erhitzt, ergibt langsamer als die Methylverb. Regenerierung von Diphenylfluorindin. — *Monoperchlorat des Methyldisodiphenylfluorindiniums*,  $C_{31}H_{25}N_4O_4Cl$ , fast unl. in k. W., l. in sd. A.; alkoh. Lsg., mit  $HClO_4$  versetzt, gibt Diperchlorat. Lsgg. schmecken ebenfalls bitter, Farbe der Lsgg. wie bei dem Isomeren. Alkoh. Lsgg. beim Erwärmen mit Alkali olivgrün werdend (analog der Färbung der Isobase), durch noch unbekanntes Prod. bewirkt, geht bei weiterem Erhitzen in rotviolett über, leuchtend rot fluoreszierend. — *Diperchlorat des Äthylisodiphenylfluorindiniums*,  $C_{33}H_{25}N_4O_8Cl_2$ , bronze glänzende Kristalle, wl. in W., ll. in verd. A., beim Kochen der alkoh. Lsg. mit Alkali wie bei vorigem grüne Zwischentfärbung, langsam in violettrot mit stark roter Fluoreszenz übergehend. — *Perchlorat des Fluorindinons*,  $C_{30}H_{19}N_4O_5Cl$  (IV.), durch Oxydation



kleiner Mengen von Isodiphenylfluoridinperchlorat mit  $K_2Cr_2O_7 + Eg.$ ; Zusatz des Oxydationsmittels so lange, bis keine Farbänderung mehr bewirkt wird; dann mit Eisstückchen u. W. versetzen, Nd. mit sd. W. extrahieren, bis noch Rotfärbung eintritt; diese roten Extrakte mit  $HClO_4$  versetzen, aus A. + verd.  $HClO_4$  umkrystallisiert grünlich messingglänzende Nadelchen, fast unl. in k. W., l. mit permanganatroter Farbe in sd. W., 80%ig. A. u. verd. Essigsäure, Lsgg. schmecken bitter; ihre Farbe wird durch  $NH_4OH$  oder Carbonate nicht verändert, alkoh. Lsg. mit  $NaOH$  orangegelb, Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelblichgrün, auf Zusatz von W. violettrot; alkoh. Lsg. mit  $SnCl_2$  versetzt wird sofort grünstichig blau, auf Zusatz von  $FeCl_3$  tritt die ursprüngliche rote Färbung wieder auf. — Nitrat des Fluorindinons, durch Oxydation der Isodiphenylfluorindinbase, Aussalzen mit  $NaNO_3$ , Extrahieren mit sd. W. u. Versetzen des Extraktes mit festem  $NaNO_3 +$  etwas  $HNO_3$ ; aus  $HNO_3$ -haltigem A. messingglänzende Krystalle, wl. in k. W., ll. in sd. W. u. A. Chloroplatinat,  $(C_{25}H_{19}N_4O_2)_2PtCl_6$ , unl. in W., grünlichgrau-metallglänzendes Pulver. — Chlorid konnte noch nicht völlig rein dargestellt werden, ist leichter l. in W. als vorige. (Helv. chim. Acta 6. 239—48. 15/3. [6/1.] Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.)

HABERLAND.

**B. Weitz und A. Boulay**, *Ahuai der Antillen*, „*Thevetia neriifolia*“ Juss., (*Apocynaceen*). Der älteren Mitteilung (C. r. soc. de biologie 87. 1105; C. 1923. I. 788) ist anzufügen: Das von den Vf. isolierte *Glucosid* ist stark bitter, ll. in A., färbt sich mit konz., auch mit verd.  $H_2SO_4$  ockergelb, wird nach 12 Std. rosa. Konz.  $HNO_3$  löst unter lebhafter, beständiger, aber nicht charakterist. Gelbfärbung. Mit Resorein +  $HCl$  (Furfuralk. von RICHEAUD) entsteht auf dem Wasserbad eine auch in der Kälte beständige Rosafärbung. — Botan. Bemerkungen. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 81—88. Febr. 1923. Paris, Pharm. Fakultät. Dakar, Ind. Medizinschule.)

WOLFF.

**J. Herzig und F. Faltis**, *Zur Kenntnis des Bixins*. Durch katalyt. Hydrierung werden Methylbixin  $C_{25}H_{36}O_2(OCH_3)_2$  u. Bixin  $C_{25}H_{37}O_3(OCH_3)$  unter Aufnahme von wahrscheinlich 18 H zu Hydroderivv. reduziert; *Hydrobixin* u. *Hydromethylbixin* lassen sich glatt zu Hydronorbixin verseifen; da mit alkoh.  $HCl$  die Esterifizierung wieder gelingt, so ist die Natur der 4 O-Atome als zu 2  $COOH$ -Gruppen gehörend aufgeklärt. Die von VAN HASSELT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 1; C. 1911. II. 29) festgestellte Abspaltung von *m*-Xylol aus Bixin beim Erhitzen über den F. konnten Vf. früher (Monatsh. f. Chemie 35. 1009 (1914); C. 1915. I. 149) bestätigen, ihr damaliger Befund ist jetzt dahin zu vervollständigen, daß diese Zers. unter B. von  $CO_2$  stattfindet. Die Abspaltung von  $CO_2$  wurde bei höherer Temp. auch beim Hydronorbixin beobachtet; dabei entsteht ein vom Ausgangsmaterial nicht sehr verschiedener flüchtiger Körper u. ein nicht destillierbares Prod.; ein KW-stoff wurde nicht erhalten. Aus dem neutralen *Calciumsalz des Hydronorbixins*,  $C_{25}H_{44}O_4Ca$ , entstand bei der Dest. mit Kalk durch wahrscheinliche Abspaltung von  $CO_2$  ein Öl, dessen Zus. zwischen  $C_{23}H_{43}$  u. dem Keton  $C_{23}H_{44}O$  lag, B. von *m*-Xylol wurde in diesem Falle nicht festgestellt; für seine Entstehung ist daher ein gewisser Grad von Ungesättigkeit des Bixinmoleküls wahrscheinlich; nach den bisher bekannten Tatsachen muß das Bixin als Halbester einer ungesätt. Dicarbonsäure angesehen werden, dessen Neutraleser das Methylbixin darstellt. Die gegenseitige Umwandlung der bisher bekannten Bixinderivv. veranschaulicht ein im Original gegebenes Schema.

Für die schon von VAN HASSELT (l. c.) ausgesprochene Ansicht der Umlagerung des Moleküls des Norbixins sprechen auch folgende von den Vf. festgestellten Tatsachen. Durch Behandlung von Norbixin mit methylalkoh.  $HCl$  entsteht ein *isomeres Methylbixin* (Dimethylnorbixin), das von dem aus Norbixin u. Diazomethan erhaltenen Methylbixin verschieden ist; das diesem neuen Methylbixin



entsprechende Bixin ist verschieden von dem gewöhnlichen Bixin u. auch von dem VAN HASSELTschen *Isobixin*. Vff. bezeichnen dieses neue Bixin als  $\beta$ -Bixin u. das daraus mit Diazomethan zu erhaltende Methylbixin als  $\beta$ -Methylbixin. Über die Art der Umwandlung des Moleküls läßt sich vorläufig noch nichts Sicheres sagen. Vielleicht ist das Norbixinmolekül s. aufgebaut u. die verschiedenen isomeren Ester verdanken ihr Entstehen den neben der Alkylierung stattfindenden Rkk.

Experimentelles (Mit Bertha Pittner). Hydrierung von Methylbixin in Eg. mit Pt-BaSO<sub>4</sub> als Katalysator führte zu *Hydromethylbixin*, C<sub>27</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>15</sub> 280 bis 285°, schwach gelbes, dickfl. Öl, unzers. haltbar u. destillierbar. Analog wurde erhalten *Hydrobixin*, C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, dickes Öl. Behandlung von Hydromethylbixin mit methylalkoh. KOH führt zu Verseifung unter B. von *Hydronorbixin*, das sich in CH<sub>3</sub>OH mit Phenolphthalein als 2-bas. Säure titrieren läßt. — (Mit Friedrich Klein) Hydronorbixin läßt sich mit konz. sowie 3%ig. methylalkoh. HCl methylieren zu *Hydromethylbixin*, C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das auch durch Methylierung von Hydrobixin mit 3%ig. methylalkoh. HCl entsteht. Bei 320° findet aus Hydronorbixin (wie auch beim Erhitzen von Bixin über den F.) Abspaltung von CO<sub>2</sub> statt; ein Teil des Rückstands ist destillierbar, seine Zus. ist ähnlich der des Ausgangsprod., der nicht flüchtige Rückstand ist kautschukartig. — *Calciumsalz des Hydronorbixins*, C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>Ca, durch Auflösen von Hydronorbixin in NH<sub>4</sub>OH, Eindampfen bis NH<sub>4</sub>-Salz eben gespalten wird (Ausscheidung freier Säure) u. Versetzen mit CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Dest. des Calciumsalzes mit Kalk im Vakuum (11 mm) lieferte ein schwach fluoreszierendes Öl von petroleumartigem Geruch, dessen 2 Fraktionen Kp.<sub>11</sub> 90–240° u. Kp.<sub>11</sub> 240 bis 300° neben nicht destillierbarem Rückstand erhalten wurden. Unters. der Fraktion Kp. 120–180° führte zu dem im theat. Teil erwähnten Formeln. — (Mit B. Pittner.) Oxydation von Hydromethylbixin mit wechselnden Mengen alkal. KMnO<sub>4</sub> ergab ein gelbliches Öl, der Analyse nach *Verb.* C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>, methoxyfrei, durch Diazomethan u. 3%ig. methylalkoh. HCl leicht überführbar in *Verb.* C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; das durch Oxydation hinzugekommene O-Atom führten Vff. auf B. einer tertiären OH-Gruppe zurück. — Verseifung von Methylbixin mit methylalkoh. NaOH lieferte ein rotes Pulver *Norbixin*, das durch Diazomethan in *Methylbixin*, F. 157°, überführbar war; bei dieser Methylierung wurde einmal  $\beta$ -Methylbixin mit F. 189–191° erhalten. — Verss. Bixin mit methylalkoh. HCl (3%ig. u. konz.) zu methylieren gelangen nicht, es wurde stets unverändertes Bixin erhalten. — (Mit Klein): Norbixin läßt sich mit 3%ig. methylalkoh. HCl methylieren zu  $\beta$ -Methylbixin, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus Essigäther dunkelviolette Krystalle, F. 190 bis 193°, bei einem anderen Vers. F. 187–189° ident. mit dem nachfolgend beschriebenen  $\beta$ -Methylbixin. — (Mit Georg Watzinger).  $\beta$ -Bixin, C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wurde bei der Verarbeitung von holländ. Orleans auf Bixin erhalten; es war dunkelviolett, aber rotstichiger als Bixin u. von weniger schönem Krystallganz, in Essigäther schwerer l. als Bixin u. die Krystalle hieraus je nach der Größe hell- bis dunkelbordeauxrot, ihr Zersetzungspunkt war unregelmäßig zwischen 211–214° (Bixin dagegen sintert bei 180°, Zers. bei 189–190°). —  $\beta$ -Methylbixin, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus vorigem mit Diazomethan, swl. in Essigäther, hieraus dunkelviolette Krystalle, F. 188–189°. — Die Entstehung des  $\beta$ -Bixins aus dem Orleans führen Vff. auf enzymat. Einw. infolge langen Lagerns in feuchtem Zustande zurück. Die Isomerisierung des Norbixins (Verschiebung von Doppelbindungen) bei der Methylierung mit methylalkoh. HCl findet unter dem Einflusse der H<sup>+</sup>-Ionen statt, wobei Voraussetzung zu sein scheint, daß beide COOH-Gruppen unverestert sind, da aus Bixin selbst kein  $\beta$ -Methylbixin zu erhalten ist. Die nicht durchführbare Esterifizierung der COOH-Gruppe 2 im Bixin rührt vielleicht davon her, daß sich in  $\alpha,\beta$ -Stellung hierzu eine Doppelbindung u. am  $\alpha$ -C-Atom kein H befindet; durch Verschiebung der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung in die  $\beta,\gamma$ -Stellung zum COOH-2; bei dem  $\beta$ -Isomeren wird



auch diese Gruppe esterifizierbar. (LIEBIGS Ann. 431. 40—70. 10/3. 1923. [29/12. 1922].)

HABERLAND.

## E. Biochemie.

A. Th. Czaja, *Ein allseitig geschlossenes, selektiv-permeables System*. In einer vorläufigen Mitteilung berichtet Vf. über die *Utriculariablase* unter Bezugnahme auf seine Veröffentlichung über deren Fangvorr. (Ztschr. f. Botanik 14. 705). Aus letztgenannter Abhandlung geht hervor, daß die Außenmembran der Blase als Summe aller der an das Außenmedium angrenzenden Wandstücke der äußeren Zellschichte selektiv-permeabel ist u. die Blase eine lebende, ringsum von einer selektiv-permeablen Membran umgebene Zelle darstellt. In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich der Vf. mit eindringenden u. nichteindringenden organ. Körpern, an deren Verh. gegenüber den Blasen sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen läßt. Im Sinne TRAUBES capillaraktive, indifferente in W. l. organ. Stoffe können die Membran durchdringen, capillarinaktive dagegen nicht. Die betreffenden eindringenden Stoffe sind: Die einwertigen Alkohole vom Methyl- bis zum Allylalkohol, Ä., Formamid, Aceton, Formaldehyd, Methylamin; nichteindringende: Äthylenglykol, Glycerin, Erythrit, Arabit, Mannit, Glucose, Mannose, Lactose, Saccharose, Acetamid, Propionamid, Leucin, Asparagin, Glykokoll. Ob die Capillaraktivität oder -inaktivität ausschlaggebend ist, oder ob noch andere physikal. Eigenschaften, z. B. die Viscosität, eine Rolle spielen, ist noch unentschieden. Ferner konnte Vf. MAYRS (Beihette z. bot. Centralbl. 1915) Ansicht betr. *Utricularia* dahin richtig stellen, daß nämlich *Utricularia* Hydropoten besitzt, daß permeable Organe sowohl an den Blättern wie an den Blasen vorhanden sind, nämlich die kleinen knopf-förmigen Haare. — Die selektive Durchlässigkeit der Membran der *Utriculariablase* beruht auf Kutikularwrkgg. u. charakterisiert sich in ihrem Auftreten u. ihrer Bedeutung als Besonderheit eines allseitig geschlossenen Systems. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 381—85. 25/1. [28/8. 1922.] Jena.)

RAMMSTEDT.

B. Beutner und M. Busse, *Weitere Versuche über die Nachahmung der Zellteilung und karyokinetischer Figuren*. Benutzt man statt der prozentig unbekanntes chinesisches Tusche (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 28. 90; C. 1922. III. 902) kolloidale Farbstoffe, wie *Nigrosin*, *Anilinblau*, *Kongorot*, u. die gleichen Salze wie früher, so ist die Asterb. bei Kongorot am schwächsten, bei Anilinblau am stärksten ausgeprägt. Die 3 Farbstoffe werden ca. in gleicher Weise beeinflusst, K-Salze wirken ganz regellos, nur *KCl* gibt gute Asterb.; Na-Salze sind wirkungslos; mit *CaCl<sub>2</sub>*, besonders auffallende Figuren, bei Anilinblau sehr schöne mit *ZnCl<sub>2</sub>*. Auch *NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>* (sehr schöne Zellb.), *NH<sub>4</sub>Br*, *NH<sub>4</sub>Cl* zeigen gute Wrkg. Die übrigen untersuchten Farbstoffe (*Berlinerblau*, *Fuchsin*, *Alkaliblau*, *Indulin*, *Ponceau*) reagieren schlecht, Fuchsin + Serum besser. Das Mol.-Gew. ist ohne Einfluß auf die Asterbildung. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 98—103. 15/2. 1923. [13/10. 1922].)

WOLFF.

## I. Pflanzenchemie.

Richard Willstätter und Richard Kuhn, *Über Maßeinheiten der Enzyme*. Vff. empfehlen, die Maßeinheiten in der Enzymchemie einheitlich so aufzustellen, daß die Ausbeuten in Enzymeinheiten, die enzymat. Konz. (Reinheitsgrade) durch Enzymwerte, d. h. Anzahl Enzymeinheiten in gewissen Substanzmengen, angegeben werden, wie es für die Pankreaslipase u. -amylase, sowie für die Peroxydase bereits üblich ist. Dieses System sollte auch auf die Saccharase übertragen werden. An die Stelle des Menge-Zeit-Quotienten und des Zeitwertes treten also die *Saccharase-einheit* (S. E.) = diejenige Enzymmenge, die enthalten ist in 50 mg invertinhaltsiger Substanz vom Zeitwert 1 unter den Bedingungen der Definition von O'SULLIVAN



u. THOMPSON u. der *Saccharasewert* (S. W.) = Anzahl der Saccharaseeinheiten in 50 mg Substanz. Mit der Inversionsfähigkeit If von EULER u. SVANBERG ist S. W. verknüpft durch die Gleichung  $If = 46,176 \cdot S. W.$  — Da das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Hefen nicht dem Verhältnis der vorhandenen Saccharasemengen entspricht, ist die S.-E. keine allgemeine Maßeinheit. Um dieser Verschiedenheit Rechnung zu tragen, ist es ratsam, die nach der Gleichung  $k = \frac{[\text{Rohrzucker}] \times [\text{Saccharase}]}{[\text{Rohrzucker} \cdot \text{Saccharase}]}$  berechneten Dissoziationskonstanten  $k$  als Index

den S.-E. bzw. S. W. anzufügen. Der Vergleich von Invertinpräparaten mit verschiedenen Affinitäten geschieht durch Umrechnung der in der üblichen Weise ermittelten Einheiten auf ein Invertin von der mittleren Affinitätskonstante 50 ( $k = 0,02$ ). Die *reduzierten Saccharaseeinheiten* ergeben sich auf Grund der Beziehung:  $S.-E. \text{red.} = S. E. \frac{n + k}{n + 0,02}$ , worin  $n$  die Normalität der Rohrzuckerlg. bedeutet,

in der die Reaktionskonstanten, Saccharasewerte usw. bestimmt wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 509—12. 7/2. 1923. [28/12. 1922.] München, Bayer. Akad. der Wissensch.)

OHLE.

H. v. Euler und K. Josephson, *Saccharase*. (Vgl. Sv. Vet. Akad. Ar. f. K. 8. 26; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2416; C. 1923. I. 257.) Für die Bezeichnung der Wirksamkeit saccharasehaltiger Präparate sind gegenwärtig 2 Arten in Gebrauch: der sog. *Minutewert* ( $t$ ) nach O'SULLIVAN u. THOMPSON, u. die *Inversionsfähigkeit* (If) nach EULER u. CRAMER. Beide Konstanten sind verknüpft durch die Gleichung  $t \cdot If = 46,176$ . Da jedoch  $t$  bei  $15,5^\circ$ , If im allgemeinen bei  $18^\circ$  bestimmt wird, ist in diese Gleichung noch eine Korrektur für die Temp. einzuführen. Man erhält dann unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der enzymat. Inversion (rund 10% pro Grad) die Formel:  $t \cdot If = 46,2 (1 + 0,1 \tau)$ , worin  $\tau$  den Unterschied zwischen der wirklichen Inversionstemp. u.  $15,5^\circ$  bedeutet. (Vgl. ferner WILLSTÄTTER u. KUHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 509; vorst. Ref.) — Eine weitere Reinigung des l. c. beschriebenen Saccharasepräparates VIIIaAKA durch nochmalige Kaolinadsorption brachte keinen wesentlichen Erfolg. If stieg dabei von 89 auf 98. Um zu entscheiden, ob der P-Gehalt dieses Präparates von dem zur Elution des Enzyms aus dem Tonerdeadsorbat verwendeten Phosphat herrührt, haben Vf. dieses letzte durch Arseniat ersetzt. Die zur Elution des l. Tonerdeadsorbates verwendete Arseniatlg. enthielt 0,3% K-Arseniat u. 0,1%  $NH_3$ , bei der Wiederholung derselben nach zwischengeschalteter Kaolinadsorption 0,6% Arseniat + 0,1%  $NH_3$ . Aus einer Unterhefe H von  $If = \text{ca. } 0,2$ , die 4 l Autolysesaft (frischen) von  $If = 0,51$  lieferte, wurde nach diesem Verf. ein Saccharasepräparat von  $If = 210-220$  erhalten, das also an Wirksamkeit dem von WILLSTÄTTER (— u. WASSERMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 181; C. 1923. I. 606) aus gealtertem Autolysesaft gewonnenen Präparat gleichkommt. Die Zus. dieses Präparates IXaAKA war: 45,58% C, 6,70% H, 12,7% N, 0,15% P, 4,0% Asche. As-Gehalt  $< 0,1\%$ . Der N-Gehalt zeigte bei der Reinigung eine bemerkenswerte Proportionalität mit der Aktivität der Präparate. Aus dem S-Gehalt der Asche berechnet sich der des Präparates zu 0,41%. Er ist sicher zum Teil auf eine Beimengung von Sulfat zurückzuführen. — Die aus diesem Präparat mit  $AgNO_3$  hergest. *Ag-Verb.* enthielt ca. 2% Ag. Unter der Annahme, daß ein Äquivalent Ag an ein Äquivalent Saccharase gebunden ist, ergibt sich daraus in guter Übereinstimmung mit früheren Befunden das Mindest-Mol-Gew. 5400. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 446—52. 7/2. 1923. [5/12. 1922.] Stockholm, Hochsch.)

OHLE.

H. v. Euler und K. Josephson, *Über Darstellung eines hochaktiven Invertins und über dessen Schwefelgehalt*. Nach dem in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Verf. haben Vf. auch aus gealtertem Autolysesaft, der 1 Monat teils bei



Zimmertemp., teils bei 35° gestanden hatte u. If = 0,48 besaß, ein hochaktives Saccharasepräparat (If = 182) gewonnen, das typ. Eiweißrkk. gab: Rkk. von MOLISCH u. von MILON, sowie die Biuretrk. positiv; Gelbfärbung mit konz. HNO<sub>3</sub>. Den Aschengehalt der Präparate durch Dialyse gegen angesäuertes W. (p<sub>H</sub> = 3,5; HNO<sub>3</sub>) herabzudrücken blieb erfolglos. Das so gewonnene Präparat X<sub>3</sub>AAA, bei dessen Darst. die Einführung von SO<sub>4</sub>-Ionen streng vermieden worden war, — die für die Adsorptionen verwendete Tonerde wurde aus AlCl<sub>3</sub> bereitet —, enthielt 0,38% S, der beim Kochen mit alkal. Bleisg. leicht abgespalten wird. Die Saccharase enthält also möglicherweise eine SH-Gruppe. Der S-Gehalt deutet auf ein Mindest-Mol.-Gew. von 6000—7000. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 453—55. 7/2. 1923. [27/12. 1922.]

OHLE.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Friedl Weber, *Latenzperiode röntgenbestrahlter ruhender Samen*. Es wurden jeweils 60 bestrahlte u. unbestrahlte Samen von *Vicia faba* zum Vers. genommen; die Bestrahlung erfolgte mit 60 H in 40 cm Entfernung bei durchschnittlich 7 Waltergraden. Die Keimung erfolgte bei ca. 20° im Dunkeln. Es ergab sich, daß die Wachstums hemmung gleich stark ist, ob die Samen sofort nach der Bestrahlung zur Keimung gelangen oder erst nach längerer Latenzzeit bis zu 5 Monaten. Die Dauer der passiven Latenzperiode ist ohne wesentlichen Einfluß auf die der aktiven, die für das Zustandekommen des Späteffekts maßgebenden Prozesse müssen sich also im akt. Leben, nicht aber im Ruhestadium des Samens abspielen. Die Wirksamkeit des Früheffekts bleibt im ruhenden Samen lange Zeit hindurch unverändert latent, die primäre Schädigung vermag im ruhenden Stadium nicht auszuheilen. Der Früheffekt, die hypothet. primäre Kernschädigung, kann jedenfalls in einem Zustand der Zellen bewirkt werden, in welchem keine Kernteilung stattfindet. Er bleibt unverändert monatelang erhalten, ohne daß während dieser Zeit der Zellkern in das Teilungsstadium treten könnte. (Wien. klin. Wchschr. 36. 147—48. 22/2. Graz, Landeskrankenh.; Univ., Pflanzenphysiol. Inst.)

FRANK.

P. Lemay und L. Jaloustre, *Über einige mikrobiologische Folgen der oxydierenden Eigenschaften des Thorium X*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 171; C. 1922. III. 25.) Die Radioaktivität des *Thorium X* hemmt die Entw. des anaeroben *Bacillus butyricus* — das Gasvol. (CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>) der nicht mit Th X bestrahlten Kulturen war ca. 3 mal so groß als der mit Th X behandelten. Entsprechend wirkte Th X fördernd auf die Entw. des aeroben *Bacillus lacticus*, welche beiden Tatsachen wohl der Rolle des Th X als Oxydationskatalysator zuzuschreiben sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1053—54. 27/11.\* 1922.)

BEHRLE.

Th. Bokorny, *Verschiedenes über Hefe und Samendesinfektion*. Hefe ist gegen Coffein auffallend widerstandsfähig, sie entwickelt sich noch bei Ggw. von 0,5% Coffein, erst 1% verhindert ihre Entw., läßt aber die Entw. von Bakterien zu. — 0,1% ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. sd. h. 1/2 Min. lang angewandt, ist wenig schädlich für Gerste u. Linsen, unschädlich für weiße Bohnen, etwas schädlich für Kohlsamen. Es empfiehlt sich die Anwendung sd. h. 0,1—0,5% ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., in welche die Samen 1/2 Min. lang gebracht oder gewaschen werden. Wenn die Samen einen Tag lang in der CuSO<sub>4</sub>-Lsg., wenn auch k., eingequollen werden, so nehmen sie Schaden. Bei Einw. von 1/2 Min. schadet selbst sd. h. 10% ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. bei Linsen, weißen Bohnen u. Kohl wenig, sie wirkt nur keimungsverzögernd, nur bei Gerste wird die Wurzel geschädigt. — 0,1% ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. sd. h. 1/2 Min. auf Samen angewandt, wirkte oft schädlich; Pilzkeime wurden getötet. Kohlsamen blieben 6 Tage lang ungekeimt, während Kressesamen sämtlich keimten, wenn sie auch gegen die Kontrollen zurückblieben; Gerste war teils ungekeimt, teils zurückgeblieben. Linsen



waren zum kleinen Teil ungekeimt. Vf. nimmt an, daß eine verschiedene Empfindlichkeit des Protoplasmas die Ursache der Unterschiede ist, nicht das verschiedene Eindringen der Lsg. — 1%ig. sd. h.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. eignet sich bei  $\frac{1}{2}$  Min. während der Einw. auch. — Vf. gibt eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Hefenzyme unter Anlehnung an die Darstellung von EULER u. LINDNER in ihrer „Chemie der Hefe“ u. die einschlägige Zeitschriftenliteratur. Weiterhin wird berichtet über Dauerhefen u. eine Verff., der Hefe die Gärkraft nach dem Tode zu erhalten, u. über die Einw. von Harnstoff, Hippursäure u. Benzoesäure auf die Samen von Rotkohl, Lein, Incarnatkele, Gerste u. Weizen. Bei Ausschluß harnstoffzersetzender Pilze, speziell von Bakterien der ammoniakal. Harnstoffgärung, ist der Harnstoff selbst in der Konz. von 1% für Keimlinge völlig unschädlich. Hippursäure wirkt in 0,5 u. 0,25%ig. Lsg. giftig, bei 0,05%ig. Lsg. trat Keimung n. ein. 0,08%ig. Benzoesäurelsg. wirkte noch giftig, 0,05%ig. nicht mehr. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 1239—42, 2/12. 1922. 1923. 105—8. 3./2, 1923.) RAMMSTEDT.

Marie J. Otero, *Die Wirkung einiger Reizmittel auf die fermentative Tätigkeit der Hefe.* 0,05 mg Pyridin oder 0,00005 mg Nicotin sind ein starker Wachstumsreiz (vgl. WILLIAMS u. SEIDELL, Journ. Biol. Chem. 25. 437; C. 1917. I. 101). Die Wrkg. ist wohl katalyt.; es fand sich kein Zusammenhang zwischen Reizstärke u. Gabengröße. (C. r. soc. de biologie 88. 375—76. 10/2. 1923. [2—6/10.\* 1922.] Buenos Aires, Hospital RAWSON.) WOLFF.

E. Friedberger und Gertrud Meissner, *Zur Pathogenese der experimentellen Typhusinfektion des Meerschweinchens.* Der Typhusbacillus verwandelt sich bei der Passage durch das an sich für eine typ. Typhusinfektion unempfindliche Meerschweinchen in ein unsichtbares u. bis heute noch unzüchtbares Virus. Vf. nehmen an, daß das Antigen des Typhusbacillus in 2 Formen vorkommen kann, in der „phaneroantigenen“ Form des Bacillus u. in der „kryptoantigenen“ des „Virus“. (Klin. Wchschr. 2. 449—50. 5/3. [19/1.\*] Greifswald.) FRANK.

Katzumi Kojima, *Über einen neuen Toxinbildner aus der Rauschbrandgruppe.* Bei einem an Rauschbrand verendeten Rinde fand sich in Reinkultur ein von den bisher bekannten verschiedener Bacillus; große, stark granuliert Stäbchen mit eiförmigen Sporen in der Mitte oder am Ende, etwas kleiner als der Milzbrandbacillus, gerade mit abgerundeten Ecken, leicht färbbar, grampositiv, in Traubenzuckergelatine u. -agar leicht züchtbar. Die Erkrankung ähnelt der Rauschbrandinfektion, jedoch ist die Intoxikation stärker. Das in fl. Nährmedien gebildete hochwirksame, thermolabile, spezif. Toxin hämolysiert nicht; durch Toxin-Antitoxinrk. ist es von den anderen Rauschbrandtoxinen zu unterscheiden. Auch in der Form der Kolonien u. den Nährböden bestehen Abweichungen vom Rauschbrand- u. Ödem-bacillus sowie den anderen in Frage kommenden Bacillen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 99. 86—93. 27/2. 1923. Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. exp. Ther.) WOLFF.

Alfred Trawinski, *Über das Vorhandensein von aeroben Keimen im normalen Rindfleisch und ihre Bedeutung für die Fleischhygiene, zugleich ein Beitrag zur Beurteilung der Müllerschen Haltbarkeitsprobe.* Von 42 Fleischproben waren 38 keimhaltig, 4 keimfrei. Ohne Anreicherung konnten in keinem Falle Keime nachgewiesen werden. Aus den keimhaltigen Proben wurden 30mal Colibakterien, 3mal gramnegative sporenbildende Stäbchen, 2mal Proteus vulgaris, 4mal Staphylokokken, 3mal Streptokokken u. je 1mal Staphylococcus aureus, B. faecalis alkaligenes u. anaerobe Stäbchen isoliert. Die baktericide Wrkg. des Muskelfleisches bleibt erhalten, wenn es sofort nach dem Abschlachten der Tiere in einen Kühlraum gebracht wird. Das von Keimen durchdrungene Muskelgewebe wird dann auch postmortal keimfrei. Den Colikeimen kommt bei der Fleischfäulnis eine gewisse Be-



deutung zu. Eine Nachprüfung der MÜLLERSchen Haltbarkeitsprobe (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 32. 57; C. 1922. II. 340) ließ ihre Brauchbarkeit zweifelhaft erscheinen. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 33. 99—102. 1/3. 107—9. 15/3. Stuttgart, Tierärztl. Landesuntersuchungsamt.)

BORINSKI.

### 3. Tierchemie.

**D. Ackermann, F. Holtz und F. Kutscher, Über die Extraktstoffe von Eledone moschata.** Im Muskel des genannten Cephalopoden haben Vf. bisher *Adenin* u. *Arginin* festgestellt. Prüfung auf Kreatinin u. Methylguanidin verlief negativ. (Ztschr. f. Biologie 77. 241—44. 5/2. 1923. [28/7. 1922]. Würzburg. Marburg.) SP.

**A. Papendieck, Zur Frage des Vorkommens von außerhalb der Leber gebildetem Bilirubin. Zugleich ein Beitrag zur Bewertung der Ehrlich- van den Bergschen Diazoreaktion.** Ein aus einem tief bräunlich-gelb gefärbten Pleuraexsudat gewonnener gelber Farbstoff zeigte bei der GMEIINSchen u. der Diazork. keinerlei Unterschiede gegenüber echtem Bilirubin aus Galle. (Klin. Wchschr. 2. 350—51. 19/2. Hamburg-Eppendorf, Allgem. Krankenh.)

FRANK.

**S. G. Hedin, Die proteolytischen Enzyme der Lymphdrüsen.** Mit der früher (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 307; C. 1923. I. 112) verwendeten Methode wurden in den Mesenteriallymphdrüsen die gleichen Fermente gefunden wie in der Milz, nämlich ein Ferment, das Casein bei  $p_H = 5,5$  verdaut, eines das auf Casein am besten bei  $p_H = 9-10$  einwirkt, und ein Erepsin mit dem Wirkungsoptimum  $p_H = 8$ . Es wird als möglich erachtet, daß es sich bei den drei Fermenten um Gemenge handelt, die nach der benutzten Methode nicht völlig voneinander getrennt werden konnten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 289—96. 10/2. 1923. [30/10. 1922.] Stockholm, Biochem. Laborat. d. Hochsch.)

GUGGENHEIM.

**Ubaldo Sammartino, Über einen neuen Extraktivstoff aus der Thyreoidea.** Die vom Fett befreite Schilddrüse vom Pferd wird mit essigsäurehaltigem W. zweimal ausgekocht, gut abgepreßt, die Fl. im Vakuum konz., mit Pb-Acetat gefällt, der Pb-Überschuß als Sulfid entfernt, das Filtrat im Vakuum eingedampft. Rückstand ist eine gelatinierende Leims substanz, die keine Tryptophanrk. mehr gibt. Der alkoh. Extrakt derselben gibt eine geringe Menge eines ll. *Pikrates* vom F. 225—226°. Sie enthält kein J, S oder P. Zus.  $C_{14}H_{20}O_{15}N_2Ca_2$ . (Biochem. Ztschr. 132. 293—94. 9/10. [1/6.] 1922. Wien, LUDWIG-SPIEGLER-Stiftung.)

OHLE.

**P. Mazzocco, Zusammensetzung der Cystenflüssigkeit.** Die farblose, durchsichtige Cystenfl. von Rindern trübt sich selten beim Erhitzen; D. 1,006—1,009; gegen Lackmus alkal., gegen Phenolphthalein in der Kälte sauer, in der Wärme alkal. Gesamtalkalität gegen  $H_2SO_4$  0,010—0,018%. In 100 ccm 0,53  $Na_2O$ ; 0,040 bis 0,050  $K_2O$ ; 0,005—0,006  $CaO$ ; Spuren von Fe; 0,005—0,007  $MgO$ ; 0,668—0,700  $NaCl$ ; 0,35—0,43  $SO_2$ ; 0,026—0,030  $P_2O_5$ ; Spuren  $SiO_2$ ; 0,03—0,4 Glucose (nach FOLIN u. WU); Spuren Glykogen; 0,036—0,041 Gesamtfettsäuren (nach LEMELAND), 0,01—0,015 unverseifbar; 0,003—0,004 Cholesterin; 0,09—0,15 Protein (gefällt durch Phosphorwolframsäure); 0,069—0,080 Gesamt-N.; 0,034—0,040 Nicht-Protein-N; 0,025 bis 0,028 Harnstoff-N (Urease); 0,025—0,028 Aminosäuren (nach SÖRENSEN); 0,0024 bis 0,010 Histidin (kolorimetrisch nach KOESSLER). Im Blut des gleichen Tieres findet sich etwa doppelt so viel Glucose, an Harnstoff-N u. nicht aus Eiweiß herrührendem N etwa die gleichen Mengen wie in der Cystenfl., in der Kreatinin ganz fehlt (im Blut 0,003%) u. in der  $NaCl$  stärker konz. ist (0,675—0,653%). (C. r. soc. de biologie 88. 342—43. 10/2. 1923. [2—6/10. 1922.\*] Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**R. Wernicke und E. Savino, Einige physikalische Eigenschaften der Cystenflüssigkeit.** (Vgl. vorst. Ref.) 8 Unterss. an Hammeln; Werte für Blutserum in Klammern. D. 1,007—1,025 (1,007); Gefrierpunkt 0,61° (0,618); alkal. gegen Lack-



mus, sauer gegen Phenolphthalein;  $pH$  7,4 (Blut 7,4); Refraktion (PULFRICH) bei  $15^\circ$ , Na-Licht 1,3392—1,3441;  $\lambda$   $117 \cdot 10^{-4}$ — $119 \cdot 10^{-4}$  ( $112 \cdot 10^{-4}$ ); Oberflächenspannung mg/mm bei  $15^\circ$  7,23—7,34 (6,8); Viscosität bei  $15^\circ$  (absol. Einheiten, W. 0,0117) 0,012—0,013. Die den Elektrolyten entsprechenden Werte sind denen im Serum ähnlich, die von Proteinen abhängigen sind gemäß dem geringen oder fehlenden Gehalt daran verschieden. Aus den Unters. ist zu schließen, daß die Cystenmembran sich wie andere tier. Membranen verhält. (C. r. soc. de biologie 88. 343 bis 344. 10/2. 1923. [2—6/10. 1922.\*] Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.)

WOLFF.

#### 4. Tierphysiologie.

**Rubino und Varela**, *Beiträge zur Glykolyse. Der Einfluß der  $H^+$ ,  $Ca^{++}$  und  $Hg^{++}$* . Das glykolyt. Ferment zeigte sich einer sehr geringen Vermehrung der  $[H^+]$  gegenüber sehr empfindlich, die Annahme, daß bei Diabetikern im Zustande der Acidose eine Beeinträchtigung des Zuckerverbrauchs auf diesem Wege eintreten kann, erscheint gerechtfertigt. Unter dem Einfluß einer hohen  $CO_2$ -Spannung erreicht die  $[H^+]$  des Blutes eine zur totalen Lähmung des glykolyt. Fermentes genügende Höhe.  $Ca$ -Zusatz wirkte anfangs aktivierend, im weiteren Verlauf zeigte sich eine Hemmung, auch noch bei ganz kleinen absol.  $Ca$ -Mengen.  $NaF$  u.  $K_2C_2O_4$  erzeugten schon bei einer Endkonz. im Blute von  $0,8\%$  starke Hemmung, die bei steigender Konz. immer deutlicher wurde u. bei besonders starker zur völligen Aufhebung des fermentativen Prozesses führte. Bei Vers. mit  $HgCl_2$ -Lsgg. sanken die Blutzuckerwerte anfangs steil hinab, dann trat ein Stillstand u. scheinbare Vermehrung des Blutzuckerwertes auf, bis später die Glykolyse wieder weiter fortschritt. (Klin. Wchschr. I. 484—87. 12/3. Berlin, Charité, Patholog. Inst.) FRANK.

**D. H. Bessesen**, *Änderungen im Organgewicht des Meerschweinchens während experimentellen Skorbutis*. In den ersten 15 Tagen der vitaminfreien, zu Skorbut führenden Ernährung sind die Änderungen im Organgewicht recht gering. Dann, sobald die Symptome des Skorbutis deutlich hervortreten, nehmen Pankreas, Herz, Leber, Hoden u. Haut proportional dem Gesamtgewicht ab; Gehirn, Augen, Schilddrüse, Milz u. Darm nehmen relativ zu, absol. ab; Rückenmark, Lungen, Nieren, Nebenhoden, Hypophysis u. Harnblase sind übernormal. Die Nebennieren nehmen allein enorm zu, über 79% gegen n. im Durchschnitt, entsprechend MC CARLSON (Studies in deficiency disease, London, 1921). (Amer. Journ. Physiol. 63. 245—56. 1/1. 1923. [17/10. 1922.] Minneapolis, Univ. of Minnesota.) MÜLLER.

**H. Gotta**, *Vitamin B und Geschlechtsdrüsen*. Vitaminfrei ernährte Tauben zeigen nach 18—30 Tagen neben Polyneuritis u. Verschleimung des Kropfes starken Gewichtsrückgang, besonders der Hoden bzw. Eierstöcke; histolog. deutliche Rückbildung. Ebenso, aber mit Bierhefeszusatz gefütterte Tauben hatten zwar 5mal schwerere Hoden, die jedoch hinter den n. noch um die Hälfte zurückblieben. Entweder enthält die Bierhefe soviel Vitamin B, um die allgemeine Symptome der Avitaminose u. die Polyneuritis, aber nicht die Atrophie der Geschlechtsdrüsen zu verhindern, so daß der Hoden ein empfindliches Reagens auf Vitamin B wäre, oder ein anderer, unbekannter Faktor fehlt in der Nahrung oder der Fleischrest des Futters hat eine schädigende Wrkg. auf Hoden. (C. r. soc. de biologie 88. 373 bis 375. 10/2. 1923. [2—6/10. 1922.\*] Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.)

WOLFF.

**M.-J. Villaroel**, *Vitamin B als Fermentaktivator*. (Vgl. DUTCHER u. COLLATZ, Journ. Biol. Chem. 36. 63. 547. 551; C. 1919. I. 490. 767.) Ähnlich wie bei den Unters. von DAMIANOVICH (C. r. soc. de biologie 85. 591; C. 1921. III. 1508) vermehren an Vitamin B reiche Extrakte aus Bierhefe, Pankreas oder Hoden die Wrkg. der Leberkatalase. Vitaminauszüge aus Darm sind weniger wirksam. Die



gleichen Extrakte verstärken die Lipasewrkg. der Ricinussamen u. die amylolyt. Kraft der Takadiastase u. Amylase. (C. r. soc. de biologie 88. 376—77. 10/2. 1923. [2.—6/10.\* 1922.] Buenos-Aires, Hospital RAWSON.) WOLFF.

C. Bonorino Udaondo und M. Casteigts, *Einfluß einiger Kohlenhydrate auf die Glykämie des normalen oder diabetischen Menschen*. Weißbrot, Hafer u. Traubenzucker rufen eine ca. nach 1 Stde. maximale Hyperglykämie hervor, die bei Gesunden mäßig ist, bei Diabetikern zu beträchtlich höheren Werten ansteigt. Sie ist nach Hafer am schwächsten u. steigt in der Reihenfolge Kartoffeln, Reis, Brot, Traubenzucker. Gemisch von Hafer u. Traubenzucker verursacht geringeren Anstieg als dieser allein, wie sich besonders bei den Diabetikern zeigte. (C. r. soc. de biologie 88. 392—93. 10/2. 1923. [2.—6/10.\* 1922.] Buenos-Aires, Hospital ALVEAR.) WOLFF.

Karl Harpuder, *Galle und Purinstoffwechsel*. Vf. konnte im Gegensatz zu BRUGSCH u. ROTHEB (Klin. Wehschr. 1. 1495. 1729; C. 1922. III. 790. IV. 823) in großen Gallenmengen nur inkonstant Harnsäure in geringer Menge gravimetr. nachweisen. Colorimetr. gelang dies regelmäßig. Die gefundenen kleinen Mengen können aber weder für den endogenen, noch für den exogenen Purinstoffwechsel von merklicher Bedeutung sein. (Klin. Wehschr. 2. 436—38. 5/3. Kiel, Univ., Med. Klin.) FRANK.

K. Brännich, *Neues zur Innenwärme des Bienenkörpers*. Die Innentemp. von Drohnen betrug bei direkten Messungen 43°. (Ztschr. f. Entomologie 9. 162—64. Januar. Renchenette.) BORNSKI.

Carl Bachem, *Sammelreferat aus dem Gebiete der Pharmakologie*. (Oktober bis Dezember 1922.) (Vgl. Zentralblatt f. inn. Med. 43. 809; C. 1923. I. 366.) Bericht über einschlägige Literatur des genannten Zeitraums. (Zentralblatt f. inn. Med. 44. 177—88. 17/3. 193—99. 24/3. Bonn.) SPIEGEL.

E. Deußen, *Zur Toxikologie der Fluorverbindungen*. Krit. Übersicht über die in der Literatur vorliegenden Angaben. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 2. 141—68. 14/3. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

E. Frank, M. Nothmann und A. Wagner, *Die Einwirkung des Kaliumions auf die elektrische Erregbarkeit*. Dem K-Ion kommt eine eigene tetanogene Wrkg. zu. Saure Rk. schwächt diese Wrkg. der K-Salze ab, hebt die der Na-Salze auf u. verkehrt die der NH<sub>4</sub>-Salze ins Gegenteil. Die Anionen haben an der Erzeugung von Übererregbarkeiten einen bemerkenswerten Anteil, am stärksten das Phosphation. Ob das Na-Ion als solches eine Einw. hat, ist fraglich; soweit Na-Salze wirksam sind, könnte dies durch den alkal. Charakter u. die Art des Anions erklärt werden. (Klin. Wehschr. 2. 405—6. 26/2. [26/1.\*] Breslau, Univ., Med. Klin.) FRANK.

E. Frank, M. Nothmann und E. Guttmann, *Die Einwirkung des Phosphations auf die elektrische Erregbarkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> rufen mechan. u. galvan. Übererregbarkeit hervor, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ist ebenfalls wirksam, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> stets unwirksam (sämtlich per os gereicht). Die stärkste Wrkg. muß das alkal. reagierende K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> haben, da sich hier zu der Verminderung der Ca-Ionen die spezif. K-Wrkg. addiert. (Klin. Wehschr. 2. 406. 26/2. Breslau, Univ., Med. Klin.) FRANK.

S. G. Zondek, *Die Bedeutung des Antagonismus von Kalium und Calcium für die Physiologie und Pathologie*. Ausführliche Übersicht u. Literaturangaben über die wechselseitigen Beziehungen des Ca u. K bzgl. ihrer Anteilnahme an dem physiol. u. patholog. Geschehen der Zelle. Hinweis auf die therapeut. Bedeutung dieser Vorgänge. (Klin. Wehschr. 2. 382—85. 26/2. Berlin.) FRANK.

A. J. Clark, *Die Eigenschaften einiger „kolloidaler“ Metallpräparate*. „Collosole“ (The CROOKES Labb.) u. „Oscole“ (OPPENHEIMER & Sons, Ltd.) enthalten 1:2000



Metall, 0,6%, NaCl, 0,5—5% organ. Substanz (Arabinsäure oder Glutaminsäure), teils kolloidal, teils rein gel. Das Metall ist in einigen Präparaten ganz kolloidal, in anderen nur teilweise so in Lsg. enthalten. Die Wrkg. der sogen. kolloidalen J-, As- u. Sb-Präparate war bei Tieren genau die gleiche (minimale letale u. heilende Dosis) wie bei wirklich gel. Salzen. Sie bieten keinerlei Vorzüge. (Brit. Medical Journal 1923. I. 273—77. 17/2. London, Univ. Coll.) MÜLLER.

**A. Bergman**, *Wirkung des Methylalkohols auf die Blutgerinnung*.  $C_2H_5OH$  wirkt in Ggw. von Serozym von Hammel, Ziege, Mensch analog dem Cytozym; Ca-Ion ist also nicht notwendig, jedoch hindert großer Oxalatüberschuß die Wrkg. des A. (Thèse des Vfs., Buenos-Aires 1917). In Ggw. von  $CH_3OH$ , Serozym (nach KLINGER u. HIESCHFELD) u.  $CaCl_2$ -Lsg. tritt die Thrombinwrkg. auf.  $CH_3OH$  koaguliert Oxalatplasma von Ziegen sowie Taubenplasma nach DELEZENNE ebenso gut wie Chlf. (vgl. NOLF, Bull. Acad. Belgique, Classe des sciences [5] 8. 466; C. 1923. I. 1099). 1 ccm. nach MAC LEAN dargestellten, mit frisch vorbereitetem  $Ca_3(PO_4)_2$  behandelten Fibrinogens koagulierte nicht nach Zufügung von 4 ccm 0,34%ig.  $CaCl_2$ -Lsg. oder von  $CH_3OH$ . (C. r. soc. de biologie 88. 382. 10/2. 1923. [2.—6/10.\* 1922.] Buenos-Aires.) WOLFF.

**P. J. Hanzlik**, *Giftigkeit und Wirkungen der normalen Butylamine*.  $C_4H_9 \cdot NH_2$  (n.) hat subcutan bei Ratten über 0,6 ccm,  $(C_4H_9)_2NH$  0,47;  $(C_4H_9)_3N$  0,45 ccm tödliche Dosis pro kg; bei Kaninchen ist  $(C_4H_9)_2NH$  zu 0,75 pro kg subcutan, zu 0,95 ccm per os giftig. Sie erzeugen Steigerung der reflektor. Erregbarkeit, Dyspnoe, Pulsbeschleunigung, danach Cyanose, Puls- u. Atemverlangsamung, Coma. — Bei Hunden sinkt der Blutdruck infolge Herzschädigung ohne Beteiligung des Vagus. — Die glatte Muskulatur wird gereizt, der Tonus nimmt zu ohne Beeinflussung der Nerven. *Nicotin* oder *Atropin* heben die Wrkg. auf. *Chelidonin*, ein reines Muskelgift, hebt die Aminwrkg. auf. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 435—49. Januar 1923. [29/4. 1922.] San Francisco, LELAND STANFORD jr Univ.; Cleveland, Western Reserve Univ.) MÜLLER.

**William A. Salant und Nathaniel Kleitman**, *Studien über die pharmakologische Wirkung von citronensaurem Natrium*. I. *Der Einfluß von Natriumcitrat auf Atmung und Kreislauf*. (Vgl. SALANT u. SWANSON, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 11. 133; C. 1919. III. 1020) Kleinere u. mittlere Dosen von Na-Citrat erregen die Atmung von Warmblütern in Urethan- oder Chloretonnarkose, bei Morphinlähmung sind sie unwirksam. Große Dosen lähmen die Atmung. Die Erregung fehlt nach Vagotomie. — Der Blutdruck fällt bei Katzen unter Urethan, bei Kaninchen nicht, sondern steigt sogar nach wiederholter Injektion. Das medulläre Herzemmungszentrum wird nach kleineren u. mittleren Dosen gereizt, nach großen gelähmt. — Das isolierte Kalt- u. Warmblüterherz wird auch nach Vaguslähmung durch Atropin gehemmt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 481—97. Jan. 1923. [9/5. 1922.] Augusta, Univ. of Georgia.) MÜLLER.

**Hanns Raida**, *Über die Cyanamidwirkung*. III. *Quantitative Cyanamidbestimmungen in Geweben*. (II. vgl. HESSE, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 26. 337; C. 1922. I. 1150.) Weder Giftigkeit, noch Umwandlung von  $CN_2H_2$  wird durch A. geändert.  $CN_2H_2$  wird im Organismus in Harnstoff umgewandelt. Nur Leberbrei bringt  $CN_2H_2$  zum Verschwinden. Es entsteht weder eine Rhodan- noch eine Cyanverb. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 31. 215—20. 27/1. 1923. [5/8. 1922.] Breslau, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

**J. Guglielmetti und G. Pacella**, *Änderungen der Muskeldurchtränkung während der Curarisierung*. (Vgl. PACELLA, C. r. soc. de biologie 87. 1048; C. 1923. I. 1197.) 4%ig. *Curare Amahuacas* verstärkt die Durchtränkung isolierter Muskeln von *Leptodactylus ocellatus* u. *Bufo marinus* um das 17-fache gegenüber den Kontrollen in RINGER-HERLITZKAScher Lsg., im algebräischen Mittel um 10,9% beim



Frosch, um 12% bei der Kröte. 1%ig. *Sportenisulfat* vermehrte das Gewicht um 3,2% (im Mittel) beim Frosch, verminderte es um 6,9% bei der Kröte. 1%ig. *Veratrin* vermehrte um 3,7 bzw. 7,7%, *Eserinsulfat* um 3 bzw. 0,4%. *Strychninsulfat* verminderte um 0,55% beim Frosch, gar nicht bei der Kröte. *Adrenalin* 1:10000 u. 1:1 Million curarisiert nicht, vermindert das Gewicht um 0,3 bzw. 2,4%. Erregbarkeit u. Durchtränkung gehen nicht immer parallel. (C. r. soc. de biologie 88. 379—80. 10/2. 1923. [2.—6/10.\* 1922.] Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.; Bakteriolog. Inst. d. Staatsdep. f. Hyg.) WOLFF.

Charles W. Edmunds, *Die Bedeutung der Nebennieren für die Wirkung von Pilocarpin, Physostigmin und Strychnin*. Pilocarpin reizt die Nebennieren zu gesteigerter Sekretion. So erklärt sich die Hemmung am Katzenuterus. Die erregende Wrkg. von Physostigmin wird durch vermehrte Nebennierenabsonderung oft ganz aufgehoben. Möglicherweise beruht darauf die ungleichmäßige therapeut. Wrkg. von Physostigmin bei Darmatonie. — Der Darmmuskel ist viel empfindlicher gegen das Nebennierensekret als der Uterus. — Man muß bei vielen Alkaloidwrkgg. daran denken, ob der Gesamteffekt nicht zum Teil indirekt durch Beeinflussung der Nebennierentätigkeit zustande kommt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 405—18. Januar 1923. [7/4. 1922.] Univ. of Michigan.) MÜLLER.

P. J. Hanzlik, *Vergleich der Reizwirkung einiger lokal und allgemein wirkender Agentien auf die normale und die gelähmte Atmung und irritierende Wirksamkeit einiger Stoffe*. Bei n. Kaninchen bewirkt subcutane Injektion von W. von 2—20° oder 80° die stärkste, 95%ig. A., W. von 30—38° u. 1%ig. NaOH die schwächste reflektor. Reizung der Atmung. — *Atropin*, *Kaffein* u. *Strychnin* wirken wenig, das letztere  $\frac{1}{10}$  von der Wrkg. des *Campheröls*. — Auf das durch *Morphin* gelähmte Atemzentrum wirkt 20%ig. *Campheröl* auch am stärksten, weniger  $\text{CHCl}_3$ . — *Strychnin* u. *Atropin* wirken relativ stärker auf morphinisierte als auch n. Tiere. — Die lokale Reizung entspricht der Kolloidauflösung in vitro. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 463—79. Januar 1923. [8/5. 1922.] San Francisco, LELAND STENFORD JR. Univ.) MÜLLER.

D. Daniélopou und A. Carniol, *Zur Mitteilung von Claude, Tinel und Santenou über den Einfluß einiger pharmakodynamischer Mittel auf den Augen-Herz- und den Solarisreflex*. Die von diesen Autoren (C. r. soc. de biologie 87. 1347; C. 1923. I. 788) angegebenen Wrkgg. des *Physostigmins* haben Vff. schon früher beschrieben (C. r. soc. de biologie 86. 883. 87. 722; C. 1922. III. 1142. 1923. I. 863). Der häufig zu schwerem Kollaps führenden Dosis von 2,5 mg ist eine solche von 1 mg vorzuziehen. (C. r. soc. de biologie 88. 323. 10/2.\*) WOLFF.

Ernst Friedrich Müller, *Leukocytensturz nach unspezifischen Intracutanimpfungen. Beitrag zur biologischen Bedeutung der Haut*. (Vgl. Arch. f. Dermat. u. Syphilis 131. 237; C. 1921. III. 495.) (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 32. 120—41. 15/2. 1923. [8/9. 1922.] Hamburg, Med. Univ.-Poliklinik. — C. 1923. I. 264.) WOLFF.

Emil Aberhalden und Olga Schiffmann, *Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung*. IX. (VIII. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 167; C. 1922. III. 637.) Fernere Substanzen, die an Kaulquappen typ. Schilddrüsenwrkg. hervorrufen, sind 3,5-l u. -d,-*Dijoätyrosin*, *jodiertes Seidenpepton*, *Thyreoglobulin*, *Jodovoalbumin D*, *Jodserumalbumin A* und *D* (von BLUM u. STRAUSS, vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 111; C. 1921. I. 909). Unwirksam waren *Tyrosin + KJ*, *Dibromtyrosin*, *Phenylalanin*, *p-Jodphenylalanin*, *Seidenpepton*. Wo die typ. Wrkg. eintrat, war der Glykogeengehalt der Leber vermindert. — Fütterung von Fröschen vor dem Abläichen mit Schilddrüse, Behandlung von unbefruchteten Eiern oder Sperma oder auch vorübergehende von frisch abgelegtem befruchteten Laich mit wirksamen Substanzen beeinflusste die Entw.



der ausgeschlüpften Kaulquappen nicht. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 198. 128 bis 144. 15/2. 1923. [15/11. 1922.] Halle, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**Em. Perrot**, *Ayahuasca, Yaje und Huanto, Giftränke der Eingeborenen im Nordwesten des Amazonenstromes*. Ayahuasca (Liane des Todes, der Gedanken, der Geister) ist eine daumengroße Pflanze, Yaje eine Staude in Ecuador, Columbien u. Südvenezuela. Der h. wss. Auszug dieser beiden, eine trübbräune, scharfe, ekelerregende Fl. von unangenehmem Nachgeschmack, verursacht nach Selbstverss. von Reinburg Muskelkrämpfe, Erbrechen usw. bei geschärften Sinnen, dann tiefen Schlaf mit nachfolgender heftiger Migräne. Unter den narkot. Pflanzen in Peru findet sich auch Huanto = *Datura arborea*. (Bull. Sciences Pharmacol. 30. 107—10. Februar.) WOLFF.

**Hyman L. Ratnoff**, *Zur Wirkung des Normalserums auf die Diphtherieinfektion*. Nach Tierverss. ist dem Normalserum jede Wrkg. gegenüber der Diphtherieinfektion des Meerschweinchens abzusprechen. Vf. will diese Ergebnisse aber nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse beim Menschen übertragen. (Klin. Wechschr. 2. 440—42. 5/3. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) FRANK.

**Grete Glesinger-Reischer und Bernhard Glesinger**, *Über die Reststickstoffwerte bei Diphtherie und Beeinflussung derselben durch Diphtherieheilserum*. Der bei Diphtherie im allgemeinen mäßig vermehrte Rest-N des Harns erfährt nach erfolgreicher/Serumbehandlung in ungefähr der Hälfte der Fälle rasche Verminderung. Dagegen können Komplikationen, z. B. Scharlach, oder eine unvollkommene Beeinflussung der Krankheit durch das Serum die Senkung des Harnstoffspiegels verringern, eventuell sogar weiteren Anstieg bewirken. (Wien. klin. Wechschr. 36. 181—83. 8/3. Wien, Kaiser FRANZ JOSEF-Spital.) FRANK.

**W. Catel und R. Mennicke**, *Untersuchungen über die periphere Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Äthers auf die Gefäße*. A. entfaltet am Frosch in Konz. unter 0,5% keine Wrkg. auf die Gefäße, erweitert sie bei 3—4%, verengt sie bei 0,5—2 u. über 5%. Beim Meerschweinchen durch 1—5% Erweiterung, von 7,5% an Verengung. Chlf. erweitert die Froschgefäße bei 0,0004—0,11%, verengt sie bei 0,16% u. darüber. Am Meerschweinchen sind Konz. bis 0,001% ohne Wrkg., 0,002—0,3% verengt, besonders anfänglich. Ä. verursacht bis zu 0,01% keine erkennbare Veränderung des Froschgefäßlumens, bis 3,8% Erweiterung, ab 4% Verengung. Am Meerschweinchen sind bis 0,3% ohne Wrkg., 0,5—5,0% ab 4% Verengung. Am Meerschweinchen sind bis 6—8% allein auftritt. — In der Narkose scheint Chlf. eine Vasodilatation zu verursachen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 32. 281—89. 15/2. 1923. [22/10. 1922.] Halle, Pharmakol. Inst. d. Univ.) WF.

**Kurt Laufer**, *Erfahrungen mit dem Schlafmittel Curral*. Curral, Diallylbarbitursäure (Herst. Chem. Werke Grenzach), F. 170°, bewährte sich bei nervöser Schlaflosigkeit, ungenügender Schlafdauer u. unzureichender Tiefe des Schlafes. Das Präparat ist in k. W. wl., in h. W. leichter 1. (Dtsch. med. Wechschr. 49. 284. 2/3. Berlin, Poliklin. von TOBY COHN.) FRANK.

**Werner Bab**, *Zur Chlorylen-Therapie*. Das bisher zur Bekämpfung der Trigeminusneuralgie mit Erfolg verwendete „Chlorylen Kahlbaum“ leistete auch bei Behandlung von Augenleiden vielfach gute Dienste. (Klin. Wechschr. 2. 474. 5/3. Berlin, SILEXsche Augenklin.) FRANK.

**Apel**, *Die Wirkung der Lecithin-Cholsäure bei Gallenleiden*. Mangel an Schutzkolloiden verursacht in der tier. Galle B. von Konkrementen durch Ausfällung von Cholesterin u. Bilirubinkalk, die durch Anreicherung der Leber u. Galle mit Schutzkolloiden verhindert wird. Ein geeignetes Schutzkolloid ist Lecithin. Die Verb. des Lecithins mit gallensauren Salzen, *Lecithin-Cholsäure*, ermöglicht die Dampassage des Lecithins u. wirkt durch ihren Gehalt an gallensauren Salzen



zugleich galletreibend. Das Präparat bewährte sich gut bei Gallenleiden. (Dtsch. med. Wchschr. 49. 281—82. 2/3. Charlottenburg.) FRANK.

H. Pfeiffer und F. Standenath, *Zur Kenntnis des reticuloendothelialen Apparates und der Trypsinvergiftung*. Fortsetzung der Verss. über den gegen Trypsinvergiftung gerichteten Schutz durch Stapelung des reticulo-endothelialen App. mit Tusche, Pyrrolblau u. Ferr. oxyd. sacchar. (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 1933; C. 1923. I. 124). Feinste Unterschiede in der Stabilität der Fe-Lsgg. waren nachweisbar an ihrer verschiedenen Ausflockbarkeit durch NaCl-Lsg., die mit fallenden Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkal. gemacht worden war, ferner hatten die Temp. des Lösungsm., Dauer des Erhitzens usw. Einfluß auf die Stabilität. Bei gleichartiger intravenöser 1maliger Einspritzung derselben Fe-Mengen u. bei gleichem Zeitpunkte der Unters. werden solche Lsgg. verschiedener Ausflockbarkeit verschieden gestapelt. Dementsprechend wechselt auch die Schutzkraft intravenös eingespritzter Fe-Lsgg. verschiedener Stabilität gegen eine nachfolgende peritoneale Trypsinvergiftung. Sie scheint gebunden vorwiegend an die Stapelung des Netzes u. Gekröses, ist schon in der 16. Stde. voll entwickelt, hält wochenlang an u. reicht dann zu, um selbst die wiederholte Einw. mehr als tödlicher Giftmengen aufzuheben. Lsgg. von sehr hoher u. sehr geringer Stabilität können im Gegensatz zu den dazwischen liegenden, völlig ungiftigen, große Eigengiftigkeit aufweisen. (Klin. Wchschr. 2. 499 bis 500. 12/3. Berlin, Univ., Institut. f. allgem. u. experim. Pathol.) FRANK.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Charles M. Gruber, *Untersuchungen über Ermüdung*. XIII. *Das Phänomen der Treppe beim Säugetierskelettmuskel*. (XII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 62. 438; C. 1923. I. 374.) Das beim ermüdeten Katzenmuskel auftretende „Treppen-Phänomen“ wird hervorgerufen durch Steigerung der Erregbarkeit der Muskelfasern, wohl infolge Anhäufung von Ermüdungsstoffen. — Mangelnde Zirkulation hat wenig Einfluß. (Amer. Journ. Physiol. 63. 338—49. 1/1. 1923. [21/10. 1922.] St. Louis, WASHINGTON-UNIV. Med. School.) MÜLLER.

Frederick S. Hammett, *Studien über den Thyreoidapparat*. IX. *Die Wirkungen des Verlusts der Schilddrüse und Nebenschilddrüse bei 100 Tage alten männlichen und weiblichen Albinoratten auf Körperlänge, Körpergewicht und Schwanzlänge*. (VIII. vgl. Amer. Journ. Physiol. 63. 151; C. 1923. I. 704.) Weibliche Ratten reagieren auf Verlust von Schilddrüse u. Nebenschilddrüsen stärker, aber qualitativ gleich wie männliche. Das Körpergewicht wird stärker beeinflußt, als die Körperlänge u. Schwanzlänge. Die Zellneubildung wird weniger gehemmt als das Zellwachstum. — Nach Thyreoidea- u. Parathyreoideaentfernung wird die Schwanzlänge stärker gehemmt als das Körpergewicht. — Parathyreoidentfernung wirkt weniger als Schilddrüsenexstirpation. — Die Nebenschilddrüsen entgiften den Organismus, die Schilddrüsen hemmen den Wachstumsreiz u. den Stoffwechselreiz. (Amer. Journ. Physiol. 63. 218—44. 1/1. 1923. [16/10. 1922.] Philadelphia, WISTAR-Inst.) MÜLLER.

Norman M. Keith und D. Schnyler Pulford, *Chloridretention bei experimenteller Hydronephrose*. Bei akuter experimenteller Hydronephrose bei Hündinnen werden Cl, W., Harnstoff u. Phenolsulfonphthalein retiniert. Wenn Cl ohne eine gleiche Menge W. retiniert wird, so nimmt der Cl-Gehalt des Plasmas zu. Bei chron. Hydronephrose kann durch eine kompensator. Polyurie genügend Harnstoff u. HCl ausgeschieden werden. Es kann aber Cl-Retention oder ungenügende Cl-Ausscheidung trotz n. Harnstoff-, W.- u. Phenolsulfonphthaleinausscheidung bei Störungen der Nierenfunktion eintreten. (Journ. Exp. Med. 37. 175—86. 1/2. 1923. [10/8. 1922.] Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. Rochester, MAYO-Klinik.) ARON.



**S. J. Thannhauser und Stefan Weiss**, *Untersuchungen über die Beziehungen stickstoffhaltiger Substanzen im Äther- und Chloroformextrakt des menschlichen Blutes zum Blutdruck*. Im Blute von Kranken mit excessiver Blutdrucksteigerung ohne klin. feststellbare Nierenerkrankung ist im Ä.-Extrakt eine Vermehrung der N-haltigen Substanzen feststellbar. Im Chlf.-Extrakt des gleichen Blutes ist aus dem Verhältnis N:P ein Anstieg von N-haltigen, nicht lecithinartigen Substanzen erchenbar. Die Vermehrung der N-haltigen Substanzen im Ä.-Extrakt geht nicht parallel mit dem Rest-N, der bei den untersuchten Fällen durchaus n. war. Es gelang nicht, im Tiervers. durch fraktionierte Lipoidextrakte aus menschlichem Hypertonikerblut Blutdrucksteigerungen auszulösen. (Klin. Wehschr. 2. 388—90. 26/2. München, Univ., II. med. Klin.) FRANK.

**H. Damianovich, A. Bianchi und Lilia A. Savazzini**, *Das Blut avitaminöser Ratten*. Die von MATHEU (C. r. soc. de biologie 85. 593; C. 1921. III. 1508) klin. beobachtete Vermehrung der roten Blutkörperchen nach Einnahme vitaminreichen Bierhefeextraktes konnte tierexperimentell insofern bestätigt werden, als Ratten bei an Vitamin A oder besonders B armer oder davon freier Nahrung zunehmend anäm. wurden, während die Leukocytenformel auf etwas Neigung zu Lymphocytose n. blieb. Die Abnahme der roten Blutkörperchen entsprach der Gewichtsverminderung, die durch Vitaminszufuhr nicht gebessert wurde, während die Zahl der Roten zunahm, wobei B der wirksamere Faktor war. (C. r. soc. de biologie 88. 377—78. 10/2. 1923. [2.—6/10. 1922.]) Buenos-Aires, Hospital RAWSON.) WOLFF.

**J. L. Mc Cartney**, *Studien über den Mechanismus der Sterilisierung von Weibchen durch Spermatozin*. Weibliche Ratten werden für 2—22 Wochen sterilisiert durch subcutane Injektionen von Spermatozoen oder Hodenextrakt. Andere Organextrakte sind wirkungslos. Die immunisierten Tiere scheinen im Vaginal- u. Uterinsekret Spermatoxine zu haben, die die Spermatozoen immobilisieren u. agglutinieren. — Der Grad der Immunisierung ist der injizierten Antigenmenge annähernd proportional. — Ovulation u. Läufigkeit werden nicht beeinflusst. — Subcutane Injektionen von Spermatozoen bewirken bei männlichen Ratten vorübergehende Atrophie der Hoden u. Spermatozoenzerfall. — Bei Hühnern wird die Eiproduktion nach Injektion von Hahnspemasuspension nicht geschädigt, die Eier werden aber 12—67 Tage lang unfruchtbar. Injektion von Hühnchenleberextrakt ist ohne Wirkg. (Amer. Journ. Physiol. 63. 207—17. 1/1. 1923. [12/10. 1922.] Univ. of Chicago, HULL-Lab.) MÜLLER.

**Joachim Caspari, Helene Eliasberg, Lucie Fiegel**, *Verhalten der Erythrocytensenkung bei physikalisch-chemischen Zustandsänderungen im Blute*. Mittels der Senkungsrk. kann man Einblick bekommen in die den *anaphylakt.* Erscheinungen zugrunde liegende Änderung im Gleichgewichtszustande der Blutkolloide. Diese Gleichgewichtsstörung konnte oft sogar dann nachgewiesen werden, wenn der durch die parenterale Eiweißzufuhr gesetzte Reiz nicht ausreichte, um die klin. Erscheinungen der Serumkrankheit auszulösen. (Klin. Wehschr. 2. 390—93. 26/2. Berlin, Univ., Kinderklin.) FRANK.

**L. Giusti und E. Hug**, *Pharmakodynamische Eigenschaften der Cystenflüssigkeit*. (Vgl. WEENICKE u. SAVINO, C. r. soc. de biologie 88. 343; C. 1923. III. 1334.) Subcutane oder intravenöse, nicht intraperitoneale Zufuhr der Fl. von Leber- u. Lungencysten vom Hammel an Hunde, Kaninchen, Meerschweinchen ruft Shock-symptome hervor; bald Erholung oder Tod nach einigen Stdn. Der Toxizitätsgrad schwankt. Beim chloralosierten Hund nach 30—50 Sek. brusker Blutdruckabfall für 20—30 Min., Leukopenie, fast immer Ungerinnbarkeit des Blutes. *Atropin* verhindert den Shock nicht; *Adrenalin* u. *BaCl<sub>2</sub>* können den Blutdruck vorübergehend wieder ansteigen lassen. Extrakt aus der Membran ruft analogen Shock



hervor. Die Wrkg. wird durch Erhitzen oder Ultrafiltration durch Kollodium nicht verändert, durch Eindampfen auf dem Wasserbad auf  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt. Durch langsame Injektion kann der Shock vermieden werden. Reinjektionen sind wenig oder gar nicht wirksam. Die gekreuzte Tachyphylaxie zwischen Cystenfl. u. Pepton haben Vf. bisher nicht beobachtet. Die hydatidische Tachyphylaxie verhindert nicht den *Histaminshock*. Nach Leberdurchströmung keine antikoagulierende Fähigkeit der Fl., nach Leberausschaltung keine Ungerinnbarkeit. Die den Shock verursachende Substanz ist nicht Histamin. Die Fl. kontrahiert den Meerschweinchenuterus viel schwächer als Ergamin, ebenso den Kaninchendarm; Adrenalin wirkt antagonist. Bisweilen eintrender Stillstand des nach STRAUB isolierten Frosch- u. Krötenherzens ist durch Auswaschen reversibel u. wahrscheinlich vom Salzgehalt der Fl. abhängig. (C. r. soc. de biologie 88. 344—46. 10/2. 1923. [2.—6/10. 1922.]\* Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.) WOLFF.

F. Deluca, *Experimentelle Anaphylaxie durch Cystenflüssigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach subcutaner oder peritonealer Sensibilisierung von Meerschweinchen durch Cystenfl. läßt sich der anaphylakt. Shock nicht nur durch intravenöse Injektion dieser Fl. auslösen, sondern noch deutlicher durch Membranextrakt. Bei Sensibilisierung u. Auslösung können Fl. u. Extrakt sich gegenseitig vertreten. Nach Sensibilisierung mit Membranextrakt kann auch durch das Extrakt der Cystenmembran einer anderen Gattung der Shock ausgelöst werden; ebenso verhalten sich die Hydatidenfl. verschiedener Gattungen. (C. r. soc. de biologie 88. 346—47. 10/2. 1923. [2.—6/10. 1922.]\* Buenos-Aires, Med. Fakultät, Physiol. Inst.) WOLFF.

J. Bacigalupo und A.-J. Grosso, *Anaphylaxie durch Cystenflüssigkeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach intravenöser Injektion von Cystenfl. bei n. Kaninchen tritt Leukocytensturz von 9800 auf 4800 in 40 Min. ein, bei solchen mit hydatiden Cysten in der Lunge dagegen Anstieg von 13000 auf 28000 in gleicher Zeit. Bei Meerschweinchen, die mit Membranextrakt vom Hammel sensibilisiert sind, kein Shock durch intravenös zugeführte Cystenfl. Bei Menschen mit Cysten in Lunge, Leber oder Mediastinum ruft die Injektion von 1 ccm der menschlichen, 1 Stde. auf 60° erhitzten Fl. in 24 Stdn. anaphylakt. Erscheinungen hervor (lokale Rk. mit Ödem, bisweilen Urticaria); zur Diagnose der Cystenerkrankung verwendbar. Bei Intracutanimpfung ein 36—48 Stdn. dauerndes papulöses Erythem. Stets mäßige Leukocytose. (C. r. soc. de biologie 88. 347—48. 10/2. 1923. [2.—6/10. 1922.]\* Buenos-Aires, Kinderklin.) WOLFF.

Erich Wittkower, *Die Veränderungen des Blutes bei der Anaphylaxie*. Eigene Versuchsergebnisse sind mit den in der Literatur angegebenen zu einer zusammenfassenden Darst. der Gesamtblutfunde bei Anaphylaxie verarbeitet. (Klin. Wechr. 2. 450. 5/3. Berlin, Charité, II. med. Klin.) FRANK.

G. A. Harrison und B. D. Lawrence, *Diastase im Blut und Harn bei Diabetes mellitus*. Ergebnis von 55 Diabetesfällen u. vielen Kontrollen. Die Änderungen im Diastasegehalt von Harn u. Blut haben keine Bedeutung für Diagnose, Prognose oder Behandlung. (Brit. Medical Journal 1923. I. 317—19. 24/2. London, Kings-Coll.) MÜLLER.

Theobald Smith, Marion L. Orcutt und Ralph B. Little, *Die Herkunft der Agglutinine in der Kuhmilch*. Bei der Agglutininbildung spielt das Euter eine hervorragende Rolle, indem sich im Drüsengewebe beim Eindringen lebender Bakterien oder bei Überschwemmung mit toten Bakterien Agglutinine bilden. (Journ. Exp. Med. 37. 153—74. 1/2. 1923. [2/8. 1922.]\* Princeton, ROCKEFELLER Inst.) ARON.

Max Rosenmann, *Über das gegenseitige Verhältnis der in Körperflüssigkeiten und Organextrakten vorkommenden, die Fibrinolyse erzeugenden und hemmenden Körper nebst einer Methode zur Trennung derselben. Über Fibrinolyse*. IV. Mitteilung.



(III. vgl. Biochem. Ztschr. 129. 101; C. 1922. III. 83.) Die vermehrte oder verminderte Fibrinolyse in den Exsudatflüssigkeiten ist wahrscheinlich auf die Schwankungen im relativen Verhältnis des die Fibrinolyse fördernden Anteils (Thrombolysin) u. des hemmenden Anteils (Thromboligin) zurückzuführen. (Klin. Wchschr. 2. 450—51. 5/3. Wien, RUDOLFS-Stiftung.) FRANK.

**J. Wohlgemuth und T. Koga**, *Zur Frage der inneren Sekretion des Pankreas*. Im Hungerzustande fließt aus dem Pankreas eine Substanz der Leber zu, die in hohem Maße befähigt ist, die Diastase der Leber zu gesteigerter Aktivität anzu-spornen, während nach reichlicher Nahrungsaufnahme diese Substanz keinen nachweisbaren Zuwachs gegenüber den anderen Blutarten erfährt. Die Wrkg. des Hungers auf den Bestand des Leberglykogens ist demnach auf eine verstärkte Wrkg. der Leberdiastase zurückzuführen. Ein zweites, in dem aus dem Pankreas der Leber zuströmenden Blute vorhandenes Hormon besitzt die Eigenschaft, den Glykogenaufbau in der Leber günstig zu beeinflussen. Beide Aktivatoren wirken in entgegengesetzter Richtung fördernd auf die Diastase in der Leber ein, der eine in aufspaltendem, der andere in aufbauendem Sinne. (Klin. Wchschr. 2. 386—87. 28/2. 1923. [21/9.\* 1922.] Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) FRANK.

## F. Bibliographie.

- Haas, P., and Hill, T. G.**, An introduction to the chemistry of plant products. Volume 2: Metabolic processes. London 1922. 8. sh. 7,6.  
Volume 1. 3. edition. London 1921. sh. 16.
- Hatschek, E.**, Introduction to the physics and chemistry of colloids. Philadelphia 1922. 8. Doll. 2,25.
- Henrich, F.**, Theories of organic chemistry. London 1922. 8. sh. 30.
- Hintze, C.**, Handbuch der Mineralogie. Herausgegeben von G. Linck. Band 1, Lieferung 20 (der ganzen Reihe Lieferung 32). Berlin 1923. Lex. 8. 160 SS. Gz. 5.
- Höfer-Heimhalt, H.**, Das Erdöl u. seine Verwandten. Geschichte, physikalische u. chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung u. Gewinnung des Erdöls. 4. neubearb. Auflage. Braunschweig 1922. gr. 8. XV u. 384 SS. mit 36 Abbildungen u. 1 Tafel. Gz. 12,50.
- Hoffer, R.**, Kautschuk u. Guttapercha. Darstellung der Eigenschaften u. Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha auf fabrikmäßigem Wege. 4. neubearb. Auflage. Wien 1922. 8. VII u. 272 SS. mit 32 Abbildungen. Gz. 6.
- Holde, D., a. Mueller, E.**, The examination of hydrocarbon oils and of saponifiable fats and waxes. New York 1922. 8. Doll. 6.
- Krätzer, H.**, Wasserglas u. Infusorienerde, deren Natur u. Bedeutung für Industrie, Technik und Gewerbe. 3. umgearb. Auflage von E. ANDÉS. Wien 1922. 8. XVI u. 216 SS. mit 24 Abbildungen. Gz. 4.
- Lassar-Cohn**, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 5. verbess. Auflage. Spezieller Teil. 1. Hälfte. Leipzig 1923. gr. 8. SS. 1—640. Gz. 20.
- Malan, H. L., a. Robinson, C. F.**, The weighing and measuring of chemical substances. London 1922. 8. w. illustrations. sh. 3.
- Medicus, L.**, Einleitung in die chemische Analyse. Heft 2: Kurze Anleitung zur Maßanalyse. 11. vermehrte Auflage durchges. von PAUL F. SCHMIDT. Tübingen 1922. 8. XII u. 219 SS. mit 7 Abbildungen. Gz. 3.
- Meyer, V., und Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Auflage, herausgegeben von P. JACOBSON. Band 1. Bearbeitet von P. JACOBSON und R. STELZNER. Teil 1: Allgemeiner Teil. — Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihre einwertigen Abkömmlinge. (Neudruck.) Berlin 1922. Lex. 8. XVI u. 1060 SS. Gz. 26,80.
- Ostwald, Wo., Wolski, P., und Kuhn, A.**, Kleines Praktikum der Kolloidchemie.



4. umgearbeitete Auflage. Dresden 1922. gr. 8. VII u. 124 SS. mit 21 Figuren. Kart. Gz. 3,60.
- Palitzsch, S.**, Manuel pratique de l'analyse de l'eau de mer. III. Détermination des ions hydrogène par la méthode colorimétrique. Monaco (Bull. Inst. Océan.) 1922. 8. 31 pg. Fr. 1,50.
- Paschen, F., und Götze, R.**, Seriengesetze der Linienspektren. Berlin 1922. 8. IV u. 154 SS. Gebunden. Gz. 11.
- Pite, S., and Johnston, R.**, Tested methods of metallurgical analysis: nonferrous. London 1922. 8. sh. 7,6.
- Planck, M.**, Vorlesungen über Thermodynamik. 7. Auflage. Berlin 1922. gr. 8. IX u. 292 SS. mit 5 Figuren. Gz. 6,50.
- Pulfrich, C.**, Die Stereoskopie im Dienste der Photometrie u. Pyrometrie. Berlin 1923. 8. 96 SS. mit 35 Abbildungen. Gz. 4.
- Quint, H.**, Die Relativitätstheorie. Ein Blick in die Welt EINSTEINS. Wien 1922. gr. 8. 96 SS. u. Figuren. Mark 672.
- Schidrowitz, Ph.**, Recent progress in rubber chemistry and technology. London 1922. 8. sh. 3,6.
- Schmidt, Jul.**, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Neubearb. Auflage. Stuttgart 1922. gr. 8. XXXVI u. 885 SS. mit 16 Abbildungen. Mark 3000.
- Schürer-Waldheim, M.**, Chemisch-technische Spezialitäten. 7. Auflage (Manuldruck 1919). Wien 1922. 8. 313 SS. Gz. 5.
- Schulz, Karl**, Das Mineralreich. Mit besonderer Berücksichtigung der Verbreitung, Gewinnung u. Verwertung der Mineralien. Wiesbaden (D. Naturreich) 1923. Lex. 8. XI u. 207 SS. mit 86 Abbildungen u. 30 farbigen Tafeln. Gebunden. Gz. 15.
- Smith, A.**, Einführung in die allgemeine u. anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. Deutsche Bearbeitung von E. STERN. 5. Auflage, ergänzt von J. D'ANS. Karlsruhe 1922. 8. XII u. 729 SS. Gebunden. Gz. 9.
- Spica, P.**, Tavole di chimica analitica qualitativa. Padova 1922. 8. L. 22.
- Treadwell, F. P.**, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in 2 Bänden. Herausgegeben von W. D. TREADWELL. Band 2: Quantitative Analyse. 10. verbess. Auflage. Wien 1922. 8. IX u. 765 SS. mit 131 Abbildungen. Mark 4375.  
Band 1: Qualitative Analyse. 13. Auflage 1922. Mark 3500.
- Turner, F. M., and oth.**, Chemical engineering catalogue. New York 1922. 8. Doll. 10.
- Verschoyle, W. D.**, The evolution of atoms and isotopes. Craven House 1922. 8. sh. 1,9.
- Warnant, L.**, Les théories d'EINSTEIN. Essai de réfutation. Examen critique. Paris 1922. 8. Fr. 6.
- Weyls Handbuch der Hygiene.** 2. Auflage bearbeitet von L. ASCHER u. a., herausgegeben von A. GÄRTNER. Lieferung 38. (Band VIII. Abteilung 4, Schluß des Bandes.) Leipzig 1922. gr. 8. 8. SS. XIV u. 859—1389 mit 50 Abbildungen. Gz. 22.  
Inhalt: HAILER, E., Die Desinfektion.
- Dasselbe. Band VIII. Nebst Ergänzungsband. Leipzig 1922. gr. 8. XVI u. 1380 SS. mit 97 u. 108 Abbildungen.  
Inhalt: Band 8: Epidemiologie und Immunität. Infektionskrankheiten und Desinfektion, Geschlechtskrankheiten von E. HÜBENER, A. BLASCHKO, F. GUMPRECHT u. E. HAILER. Gebunden. Gz. 58. — Ergänzungsband: Soziale Hygiene von R. EDELMANN, A. GOTSTEIN, B. SCHREBER und A. GROTJAHN. Gebunden. Gz. 24.