

Chemisches Zentralblatt.

1923 Band I.

Nr. 20.

16. Mai.

(Wiss. Tell.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Briner, *Ph.-A. Guye*. (Journ. de Chim. physique 20. 1—17. 1/3. — C. 1922. III. 1149.)

BEHRLE.

Alfred Gehring, *Professor Dr. Alfred Koch* †. Würdigung seiner Arbeiten mit Verzeichnis derselben. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 305—9. 15/11. 1922. Braunschweig.)

SPIEGEL.

E. Regener, *Was ist die Ursache für das scheinbare Auftreten von Subelektronen an submikroskopischen Teilchen?* Die Frage nach der Ursache, die die Unterschreitungen der elektr. Elementarladung vortäuscht, führt zur Frage der Ursache der Dichteänderung. In vielen Fällen wird man die Herstellungsweise der Teilchen für die abnorm kleine D. verantwortlich machen können. Eine andere Ursache für die Dichteänderungen hat Vf. früher (Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1920. 632; C. 1920. III. 681) als Arbeitshypothese angegeben. Die Annahme einer Gasschicht als Ursache für die scheinbaren Unterschreitungen der Elementarladung hat neuerdings durch die Arbeit von KÖNIG (Ztschr. f. Physik 11. 253; C. 1923. I. 1102) eine Bestätigung u. Erweiterung erhalten. Vf. entwickelt, mit welchen experimentellen Grundlagen diese Hypothese sich zurzeit stützen läßt. (Naturwissenschaften 11. 17—21. 12/1. 1923.)

WOLF.

Gaetano Viale, *Unterscheidung zwischen photochemischen und photodynamischen Phänomenen*. Unter *photochem. Rkk.* versteht Vf. solche, an denen sich die zur Erzeugung der Rk. zugesetzten Katalysatoren unter Lichtabsorption u. Änderung ihrer chem. Zus. bezw. Konst. beteiligen. Solche Katalysatoren sind z. B. *Fe- u. Mn-Salze*. Als *photodynam. Rkk.* bezeichnet Vf. hingegen solche, bei denen der Katalysator chem. unverändert bleibt u. die zur Herbeiführung der Umsetzung notwendige Energie durch Transformation der Lichtenergie höherer Schwingungszahl in solche niederer Schwingungszahl schafft. Katalysatoren dieser Art sind die fluoreszierenden Stoffe wie *Chinin, Eosin, Äsculin* usw. Als Beispiel für eine Rk. dieses Typs führt Vf. die Oxydation von KJ durch Chininsalze an. Die Fluoreszenzfähigkeit des Chininmoleküls ist an die Chininonen gebunden u. wird durch Zusatz von NaCl abgeschwächt. In gleichem Maße wird auch die Oxydation des KJ in Ggw. von Chininsalzen durch Zusatz von NaCl gehemmt. Daß diese Hemmung nicht auf einer Beeinflussung der Oxydationsrk. selbst beruht, geht aus der Unwirksamkeit des NaCl hervor, wenn man die photodynam. Rk. durch Eosin oder Äsculin bewirkt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 150—53. [25/9.] 1922. Turin.)

OHLE.

Albert Nodon, *Untersuchungen über die in die Ferne ausstrahlende Sonnenwirkung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1061; C. 1922. III. 807.) Die Entladung eines Elektrometers unter der Wrkg. der Sonnenstrahlen ist schneller während der Perioden starker solarer Tätigkeit (entsprechend den terrestr. magnet. Maxima) als bei schwacher, sie erreicht die größte Schnelligkeit zwischen 12 u. 4 Uhr mittags, im übrigen werden die Ergebnisse einer früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1061; C. 1922. III. 807) bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1086—87. 27/10.* [20/10.*] 1922.)

BEHRLE.

A. de Gramont, *Reststrahlen und Spektralserien*. Aus im Original gegebenen Tabellen geht hervor, daß die Reststrahlen des Funken- u. des Bogenspektrums immer zur Hauptserie der Dubletts vom Typus [H] u. [K] des Ca gehören. In den Flammen sind die einzigen Reststrahlen die des Typus [g'] des Ca, u. sie gehören zur Hauptserie der isolierten Linien. Auf Grund dieser Überlegungen fand Vf. die Linien $Zn \lambda 2138$ u. $Cd \lambda 2288$ durch Einführung der Oxide bzw. Chloride in die $C_2H_2-O_2$ -Flamme. Die Hauptserie der Triplets vom Typus [b] des Mg kann für chem. Unters. nützlich sein, wenn die Dubletthauptserie im Ultraviolett liegt wie beim Zn u. teilweise beim Cd. — Aus den Tabellen erhellt auch, daß die Reststrahlen immer die ersten Termen der Hauptserie sind. Für die Alkalimetalle benutzt man vorzugsweise die Linien zu $m=2$, da sie sich in der leicht photographierbaren Gegend befinden. — Beim Cr hat Vf. 2 Triplets gefunden, die er in Analogie zu Linien des Mn zu Hauptserien gehörig hält. Die Kenntnis der Reststrahlen könnte also mit Vorteil zur Auffindung der für die Mehrzahl der Elemente noch unbekannteren Serien dienen, insbesondere für Fe, V, Ti usw. — Bis zu einem gewissen Grad scheint sich das spektrale Verh. des Hg nicht in obige Schlußfolgerungen einzufügen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1025—29. 27/11.* 1922.)

BEHRLE.

B. Anorganische Chemie.

Eberhard Kayser, *Die Ersatzzahlen inkonstanter Lösungen über Kaliumchlorid und Natriumchlorid*. Vf. faßt seine mit zahlreichen graph. Darst. versehenen Versuchsergebnisse in folgendem zusammen: Konstante Lsgg. sind an allen Salzen des Bodenkörpers gesättigt. Inkonstante Lsgg. sind auch gesätt.; infolge von Mangel an einem oder mehreren Salzen sind andere Salze, die im Überschuß sind, in einem bestimmten Vertretungsverhältnis in Lsg. gegangen. Das Vertretungsverhältnis (Ersatzzahl) gibt an, wieviel Teile fehlendes Salz durch einen Teil überschüssiges Salz in der inkonstanten Lsg. vertreten sind; $mNaCl$ heißt: m -Teile $NaCl$ sind durch 1 Teil KCl vertreten, entsprechend ist der Ausdruck für KCl . Die Punkte der inkonstanten Lsgg. über KCl u. $NaCl$ liegen auf den geraden Verbindungslinien der Punkte der konstanten Lsgg. über jedem Salze allein u. über beiden Salzen. Die Ersatzzahlen gleichartiger inkonstanter Lsgg. sind also gleich. Die aus den konstanten Lsgg. von PRECHT u. VAN'T HOFF konstruierten Ersatzzahlen sind kleiner als diejenigen, welche in besonderen Verss. mit betriebsmäßigen, kurzen Lösezeiten ermittelt wurden. — Mit steigender Temp. werden die Ersatzzahlen $mNaCl$ langsam kleiner, die Ersatzzahlen $mKCl$ langsam größer; die Veränderung bleibt gering, so daß für Betriebsrechnungen Mittelwerte genommen werden können. — Dagegen verändert der $MgCl_2$ -Gehalt die Ersatzzahlen wesentlich; mit der $MgCl_2$ -Zahl werden die Ersatzzahlen, besonders $mKCl$, größer. — Sie sind veränderlich mit den Bedingungen des Löseprozesses; ihre Schwankungen machen sich jedoch in den Prozentzahlen der Lsgg. nur wenig bemerkbar. — Die Mittelwerte der Ersatzzahlen für die Temperaturspanne von $10-100^\circ$ sind:

Verhältnis $H_2O : MgCl_2$	Mittelwerte der Ersatzzahlen	
	$mNaCl$	$mKCl$
100 : 0	1,61	2,85
100 : 10	1,69	3,72
100 : 20	2,00	4,86
100 : 30	2,76	18,07

Die Ersatzzahlen werden gebraucht zur Unters. der Laugen auf Art u. Grad ihrer Sättigung, zur Berechnung von Mischlsgg. u. Aussalungen, zur Best. der Lösevorgänge im Gegenstromapp. usw. — Die Unters. der Frage „Gegenstrom oder

Gleichstrom?“ ergibt, daß beim Heißverlösen von Rohcarnallit mit $MgCl_2$ -reicher Löselauge auf Mutterlauge oder mit Mutterlauge auf Endlauge der Gegenstrom das Richtige ist.

Die inkonstanten Lsgg. über KCl u. $NaCl$ sind spezif. leichter als die konstanten Lsgg. über beiden Salzen. Diese Eigenschaft läßt sich zum genauen Einstellen von Deckwasser auf Deckgut verwenden; sobald $NaCl$ vollkommen aus dem Deckgut verlost ist, fällt die D. der Decklauge.

Auch eine Methode zur unmittelbaren Best. des $NaCl$ -Gehaltes in Salzgemischen läßt sich auf dieser Eigenschaft inkonstanter Lsgg. aufbauen, da D. der Lsg. u. $NaCl$ -Gehalt des ursprünglichen Salzgemisches in einem geradlinigen Verhältnis stehen. (Kali 17. 1—9. 1/1. 37—42. 1/2. Wolkramshausen.) REGLIN.

G. Urbain und A. Dauvillier, *Über das Element der Atomnummer 72*. Der Inhalt deckt sich mit einer Veröffentlichung von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 469; C. 1923. I. 1068), es ist anzumerken, daß Vf. die Keltiumlinien angeben zu $\beta_2 = 1322,8$ u. $\alpha_1 = 1564,1$ X-Einheiten (10^{-11} cm). (Nature 111. 218. 17/2. [27/1.] Paris.) BEHRLE.

A. Dauvillier, *Über das Hochfrequenzspektrum des Keltiums*. Vf. setzt sich mit COSTER u. VON HEVESY (Nature 111. 252; C. 1923. I. 1069) auseinander, die die Zuordnung der Linien 1319,4 u. 1561,8 X zum Keltium streitig machen auf Grund der Behauptungen, 1. daß diese Linien nicht innerhalb der Versuchsfehler mit den theoret. Werten der in den Zirkonmineralien beobachteten Wellenlängen übereinstimmen, 2. daß sie von Spektren höherer Ordnung anderer Elemente herühren, 3. daß Vf. nicht auch die Linie β_1 angegeben hat, die auf den Olibés hätte sichtbar sein müssen. — Vf. bemerkt zu 1. daß tatsächlich ein Unterschied von 3 X-Einheiten zwischen seinen veröffentlichten u. den wahrscheinlichsten Werten der Linien β_2 u. α_1 des Keltiums besteht, was aber innerhalb der Versuchsfehler liegt, da mit der damaligen Apparatur die sehr schwachen Linien stets diffus u. ein wenig unregelmäßig erschienen. Die Möglichkeit von 2. verneint Vf. unter Eingehen auf die Linien der Elemente, mit denen eine Koïncidenz vorliegen könnte. Zu 3. wird angegeben, daß wohl β_1 fehlte, daß es aber zwischen so starken Linien hätte erscheinen müssen (β_2 , Lu = 1366,7 u. $K\gamma/Ca = 1377,7$), daß es dadurch ununterscheidbar war. Bei einer Probe nach Entfernung des Ca konnte eine sehr schwache Linie von 1373 X beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 676—79. 5/3.*) BEHRLE.

G. Urbain und A. Dauvillier, *Über die Koexistenz des Keltiums (Element 72) und der Yttererden*. COSTER und VON HEVESY (Nature 111. 78; C. 1923. I. 1005) glauben behaupten zu können, daß das Element 72 als vierwertig nicht in den dreiwertigen seltenen Erden vorkommen könne, weshalb es von Vf. nicht in den Yttererden zu entdecken gewesen wäre. Indessen haben aber GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (Særtryk av Norsk Geologisk Tidsskrift 7. 71; C. 1923. I. 1006) das Element 72 in Malakon u. Alvit gefunden, was von COSTER u. VON HEVESY (Nature 111. 252; C. 1923. I. 1069) bestätigt wurde. Beide Mineralien enthalten aber beträchtliche Mengen Yttererden, unter denen Y u. Lu vorwiegen. Überdies finden sich in den seltenen Erdmineralien Elemente aller Art, u. das Keltium muß sich, da es nach der Theorie von BOHR in den Eigenschaften dem Th. nahesteht, mit den seltenen Erden in den Endmutterlauge der Krystallisation der Nitate anreichern, wo Vf. es ja auch gefunden haben. — Wegen der anderen Einwendungen von COSTER u. VON HEVESY vergleiche vorst. Ref., jedenfalls ist bewiesen, daß nur sehr wenig des neuen Elements im ursprünglichen Prod. der Vf. war. Wenn ein Hochfrequenzspektrum genügend ist, ein neues Element zu definieren, so haben Vf. das neue Element korrekt mittels dieses Spektrums gekennzeichnet, u. da sie seit 1922 einig waren, es Keltium zu nennen, haben COSTER u. VON HEVESY wohl

nur als erste eine an Keltium sehr reiche Substanz entdeckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 622—23. 5/3.*)

BEHRLE.

H. M. Hansen und S. Werner, *Über Urbains Keltiumlinien*. (Vgl. Nature 111. 322; C. 1923. I. 1068 u. URBAIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 496; C. 1923. I. 1068.) Vff. suchen den Nachweis zu führen, daß die von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 141; C. 1911. I. 706) dem neuen Element Keltium zugeschriebenen Spektrallinien nicht diesem zugehören, sondern dem von URBAIN *Lutetium* u. von AUER VON WELSBACH *Cassiopeium* genannten Element von der Atomnummer 71. EDER (Sitzungsber. [K.] Akad. Wiss. Wien 124. Heft 8; C. 1916. I. 242) erhielt den größeren Teil der URBAINschen Keltiumlinien in einem Spektrum eines Lu-Präparats. Eine Zusammenstellung der Lu-Linien von EDER bezw. von URBAIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 759; C. 1908. I. 6.) ergab außer in wenigen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung in bezug auf Lage u. Intensität, wobei aber merkwürdigerweise viele Linien in URBAINS ursprünglicher Aufzeichnung fehlten. In einem nach Unterss. von COSTER hafniumfreien weitgehend gereinigten Lu-Präparat AUERS VON WELSBACH fanden Vff. zwischen 2500 u. 3500 Å alle EDERSchen Linien u. stellten fest, daß die Keltiumlinien so scharf u. etwa in der Intensität wie bei EDER herauskamen, wenn sich das Salz an der Kohlanode des Lichtbogens befand, während bei Unterss. mit dem Salz an der Kathode die meisten Keltiumlinien viel intensiver u. sehr diffus u. breit waren. Infolge dieses Verh. müssen die Keltiumlinien in weniger reinen Präparaten sehr schwer zu beobachten sein. URBAINS Ergebnisse erklären sich daher wohl dahin, daß er 1907 einen verhältnismäßig kleinen Anteil des Elements 71 in seinem Präparat hatte u. daß er durch weitere Konzentrierung dann 1911 genügend davon anreicherte, um das Auftreten der diffusen Linien zu erhalten, die er dann dem einen neuen seltenen Erdelement *Keltium* zuschrieb. — Was den Ursprung der URBAINschen Keltiumlinien, die in EDERS Lu-Spektrum fehlen, anbetrifft, so fanden Vff. in AUER VON WELSBACHS Lu-Präparat eine schwache Linie von 2738,1 Å, der wohl die Keltiumlinie 2737,9 Å entspricht, und sie untersuchten auch das Sc-Spektrum auf weitere übereinstimmende Linien, fanden aber keine mehr — vielleicht weil sie zu schwach waren. (Nature 111. 461. 7/4. [März]. Kopenhagen)

BEHRLE.

D. Coster und G. v. Hevesy, *Über Keltium und Hafnium*. Die Resultate von HANSEN u. WERNER (vorst. Ref.), daß URBAIN 1907 ein Lu-ärmeres Präparat in Händen hatte als 1911, werden gestützt durch die Tatsache, daß der Paramagnetismus des URBAINschen Präparates von 1911 3—4-mal kleiner war als bei seinen früheren Präparaten, was als Konsequenz der allmählichen Anreicherung des Elements *Lutetium* anzusehen ist u. was im Einklang steht mit Unterss. von MEYER (Monatshefte f. Chemie 29. 1017; C. 1908. II. 1984). Nach der Quantentheorie der Atomstruktur muß das Element 71 diamagnet. sein. — Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Existenz eines Elements mit den Eigenschaften des Keltiums nicht aufrecht erhalten werden kann, u. daß das Problem der Natur des Elements 72 mit der Entdeckung des *Hafniums* gelöst ist.

Zur Frage, ob die 2 sehr schwachen Röntgenstrahlenlinien in URBAIN u. DAUVILLIERS nach deren Angabe keltiumhaltigem Präparat von einer Spur Hafnium herrühren können, wird bemerkt, daß URBAIN mit allen möglichen Vorsichtsmaßnahmen die Elemente, die nicht seltene Erden waren, entfernte, was ihm auch in bezug auf das Hafnium durch die Behandlung mit Oxalsäure geglückt sein mußte. Da die 2 Linien so außerordentlich schwach waren, können sie auch leicht ihren Ursprung von einem andern Element haben, wofür Vff. Zr zur Debatte stellen, u. außerdem sind sie noch um 4 X-Einheiten — nach späteren Messungen DAUVILLIERS um 3,4 u. 2,3 Einheiten — von den Hafniumlinien der Vff. entfernt, was die Grenze

des experimentellen Irrtums übersteigt. — Zum Schluß geben Vf. eine histor. Übersicht über frühere Angaben zur Komplexität des Zr (vgl. THORPE, Nature 111. 252; C. 1923. I. 1069). (Nature 111. 462—63. 7/4. [20/3.] Kopenhagen.) BEHRLE.

D. Coster und G. v. Hevesy, *Über das neue Element Hafnium*. (Vgl. Nature 111. 78; C. 1923. I. 1005.) Der Inhalt deckt sich mit einer Veröffentlichung von COSTER (Chem. Weekblad 20. 122; C. 1923. I. 1068). Hinzuzufügen ist, daß eine große Zahl Zirkonminerale untersucht wurde, die alle 5—10% *Hafnium* enthielten. (Nature 111. 182. 10/2. [31/1.] Kopenhagen.) BEHRLE.

Wilson L. Fox, *Hafnium und Titan*. Vf. bemerkt zu der Mitteilung von THORPE (Nature 111. 252; C. 1923. I. 1069), der dort genannte Ort Menaccan hieße Manaccan u. das neue Element hätte also Manachin statt Menachin genannt werden müssen. (Nature 111. 429. 31/3. [26/2.] Falmouth.) BEHRLE.

Alexander Scott, *Isolierung des Oxyds eines neuen Elements*. (Vgl. THORPE, Nature 111. 252; C. 1923. I. 1069.) Vf. untersuchte 1913 einen schwarzen titanhaltigen Eisensand aus Maketu, Neuseeland, der fast genau 75% F_2O_3 u. 25% TiO_2 enthielt u. ganz frei von seltenen Erden zu sein schien. Das TiO_2 ergab nach Behandeln mit sd. konz. H_2SO_4 u. schmelzender $NaHSO_4$ bzw. Na_2CO_3 einen Rückstand, von dem 1,4 g erhalten wurden. Alle Vers., daraus l. Salze wie Sulfat, Chlorid oder Nitrat zu gewinnen, waren fruchtlos, so daß zur At.-Gew.-Best. eine noch unreine Probe des Doppelfluorids mit KF (die fast sicher überschüssiges KF u. vielleicht etwas NaF enthielt) benutzt wurde, die den wohl viel zu niederen Wert des At.-Gew. von 144 lieferte. Das Doppelfluorid, das sehr ähnlich den entsprechenden Fluoriden des Ti u. Zr kristallisiert, ergab ein Oxyd von zimtbrauner (wohl durch Spuren Fe) Farbe, das an COSTER u. v. HEVESY gesandt wurde zur Entscheidung, ob das Oxyd des Elements 72 vorliege. Sollte dies der Fall sein, so schlägt Vf. für das zur Titanfamilie gehörige Element den Namen Oceanium vor (nach Oceanus, einem der Titanen u. nach Neuseeland, einem Bestandteil von Oceania). (Journ. Chem. Soc. London 123. 311—12. Febr. [1/2] London.) BEHRLE.

C. J. Smithells und F. S. Goucher, *Konstitution des schwarzen Maketusands*. Gegenüber SCOTT (vorst. Ref.) bestätigen Vf. die Feststellung von BOHR, daß im Sand von Maketu kein neues Element vorhanden ist. Aus 1000 g Sand erhielten sie 1,7 g Si-freies in H_2SO_4 unl. Material. Schmelzen mit $NaHSO_4$ bringt nichts davon in Lsg., wohl aber verschwindet der Rückstand vollständig in schmelzendem $KHSO_4$. Chem. u. Röntgenstrahlenanalyse ergaben, daß er aus ungefähr gleichen Teilen Fe u. Al mit etwas Ti besteht. (Nature 111. 397. 24/3. [8/3.] Wembley.) BEHRLE.

Alexander Scott, *Konstitution des schwarzen Maketusands*. Die Ergebnisse von SMITHELLS u. GOUCHER (vorst. Ref.) weichen so sehr von denen des Vfs. (vorst. Ref.) ab, daß die Annahme nahe liegt, daß ihr untersuchter Sand von einem andern Teil der Fundstätte von Maketu oder von einer anderen Gegend z. B. der der Taranakiküste stammt. (Nature 111. 463. 7/4. [26/3.] London.) BEHRLE.

Kôtarô Honda, *Gleichgewichtsdiagramm des Eisen-Kohlenstoff-Systems*. (Chem. Metallurg. Engineering 27. 1180—82. 13/12. 1922. — C. 1923. I. 1006.) WILKE.

Marin Katalinić, *Über eine Leuchterscheinung am Wolfram anoden*. Es wird eine Leuchterscheinung beschrieben u. erklärt, die an W-Anoden in einer Anzahl von Elektrolyten beobachtet wurde. W als Anodenmaterial überzieht sich mit einer Schicht von Oxyden, die infolge ihres hohen spezif. Widerstandes den Strom stark schwächen. Bei Anwendung von Spannungen über 60 bzw. 80 Volt wurde an der W-Anode ein grünliches Glimmlicht beobachtet, u. darauf konnte stets die B. von WO_3 nachgewiesen werden. Das Glimmlicht muß also als eine Begleiterscheinung dieser B. angesehen werden u. wäre dann mit der Feuererscheinung bei der Oxydation des pyrophor. WO_3 ident. Vf. folgert, daß die Oxydation an der Anode stufenweise vor sich gehen muß; bei Anwendung niederer Spannungen

überwiegen die niederen Oxyde WO_2 u. W_2O_3 , während von 60 bezw. 80 Volt an aufwärts diese Oxyde in ausgeschiedenem O_2 unter Leuchterscheinung zu WO_3 oxydiert werden. (Ztschr. f. Physik 14. 14—18. 5/3. [Dez. 1922.] Vel. Kikinda [Jugoslavien].)
REGLIN.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Vorkommen und Verwendung des Minerals Bentonit. Bentonit (Denver-Schlamm, -Ton, Medizinalton, Papierton, Seifenton, Gumbo) saugt das Dreifache des Gewichts (= Achtfache des Vol.) an W. auf unter Anschwellen zu einer gelblichen M. mit kolloidalen Eigenschaften. Farbe: gelblichgrün bis schwarz, hart, stumpf, an frischer Oberfläche wachsartig. U. Mk.: runde kleine Teilchen. Zus.: 69,5 bis 60,2% SiO_2 ; 26,6—11,8% Al_2O_3 ; 3,3—0% Fe_2O_3 ; 2,9—0% CaO ; 2,7—0,2% MgO ; 4,5—0% Alkal.; 13,8—5,0% Glühverlust. Das Lötrohr schmilzt leicht die Ecken im Gegensatz zu Ton. Vorkommen: In Nordamerika (Wyoming, South-Dakota, Californien, Utah, Arizona, Texas, Tennessee, Neu-Mexiko, Alberta u. Drumheller in Canada) u. vereinzelt in British-Columbien. In Lagern bis zu ca. 6 Fuß ($1\frac{3}{4}$ m) Mächtigkeit. Im Tief- oder Tagebau abgebaut, durch W. aufgeschlossen u. notfalls zerkleinert u. gesiebt, ein etwaiger Rückstand im Drehrostofen gebrannt.

Von Eingeborenen früher als Seifenersatz verwandt, jetzt zu medizin. Packungen, als Füllmittel für Papier u. Seife (25—30% der Seifensubstanz u. 100% mehr Bentonit als Ton bei Papier), zur Enthärtung von wahrscheinlich alkalireichen Wässern, als Wegebaustoff, wenn vorher gebrannt; der Verwendung in der Keramik stehen die hohen Kosten entgegen. Es hat gute Klebekraft für Papier auf Metall, entwässert Rohpetroleum, reinigt Gewebe, klärt Öle, gibt ein Bindemittel für Schleifscheiben, Grammophonplatten u. elektr. u. chem. Porzellan, dient als Grundlage für Wasserfarben, Salben u. Druckerschwärze; mit Öl gemischt dient es als schweres Schmiermittel, man beschwert damit Leder u. absorbiert Dynamit. (Bull. Imperial Inst. Lond. 20. 344—49. 1922.)
GÖLDNER.

P. Germanoff, Mächtige Glaubersalzablagerungen am Meerbusen von Karabugas. (Vgl. POLZ, Chem.-Ztg. 47. 34; C. 1923. II. 620.) Vf. macht auf die Mitteilungen LIPINS (Gornoje Djelo 1921. 192. Juli/Okt. u. Ber. der Russ. Akad. d. Wissenschaften 1922. 169. Nr. 42) über *Glaubersalzausscheidungen am Kaspischen Meer* aufmerksam. (Chem.-Ztg. 47. 205—6. 8/3.)
JUNG.

Hans Fleißner, Über Verwitterungsrückstände im nordwestböhmisches Braunkohlenrevier. Die Hangendtone sind nicht feuerfest. Es sind meist kieselsäurereiche u. viel Fe enthaltende Steinzeugtone, die in manchen Fällen den Preschener Plattentonen gleichen. Die Liegendtone lassen sich in 2 Gruppen einteilen: in sandführende mehr oder weniger rohkaolinartige, u. in sandfreie, schieferonartige. Die vom Vf. untersuchten Liegendtone des Duxer Reviers zeichnen sich durch einen erheblichen Gehalt an *Phosphorsäure* (2,76%) u. besonders an *Titansäure* 5,81% aus. Sie stellen hellgraue Stücke dar, die bisweilen eisenfleckig, mitunter aber auch ganz frei von Fe sind. Der Bruch ist muscheliger u. die Ablagerung an manchen Stellen eigentümlich kugelig u. schalenartig. Der Ton ist höchstfeuerfest (Segerkegel 36); beim Glühen verflüchtigt sich die Phosphorsäure. Neben Ti kommen minimale Spuren von V u. Sn vor. Auch die in den flözleeren Teilen der Brüxer Gegend (am roten Berge bei Prohn, bei Paredl, am Rösselberge) auftretenden Tone sind höchstfeuerfest (Segerkegel 36), enthalten jedoch kein oder nur sehr wenig Ti, weshalb man annehmen muß, daß sie aus anderem Material sich gebildet haben. Als solches kommen für die Liegendtone die tonerdereichen, titanhaltigen Nephelinbasaltuffe in Betracht, für die in der Nähe der vulkan. Erhebungen, im flözleeren

Teile sich vorfindenden Tone dagegen feldspathaltige Gesteine. (Montan. Rundsch. 15. 1—5. 1/1. 17—19. 16/1. Leoben.)

ROSENTHAL.

Ladislau Letsö, *Das Erdgasfeld von Sarmasel*. Vf. erläutert die geolog. Verhältnisse des Erdgasfeldes von Sarmasel im Komitate Cojocna, sowie das Erschließen, die Fassung des Erdgases u. das Verschlämmen der Gasbrunnen. Das entströmende Gas besteht aus nahezu reinem CH_4 (98,9—99,25%). Die in dem Sarmaseler Gasfelde eingeschlossenen Gasmengen werden auf 4766 Millionen cbm geschätzt, von denen noch 3557,5 Millionen eingeschlossen sind. Die Lebensdauer des Gasfeldes dürfte mit 22 Jahren einzuschätzen sein. (Petroleum 19. 33—41. 10/1. 61—67. 20/1. 93—97. 1/2. [Cluy].)

ROSENTHAL.

Marcel Duval und Paul Portier, *Geschwindigkeit des Reaktionswechsels des Wassers unter dem Einfluß der Chlorophyllassimilation in der Natur*. Es wurde p_{H} einiger im Jura entspringenden Quellen sogleich nach ihrem Ursprung zu 7—7,2 bestimmt. Obwohl das W. zu der Zeit ziemlich schnell floß u. die Temp. nur wenige Grade über 0° war, wird Rk. schnell alkal., z. T. schon nach 400 m $p_{\text{H}} = 8$ u. noch darüber. Von Pflanzen fand man Algen, Hahnenfuß u. Wasserombiliferen. (C. r. soc. de biologie 87. 617—18. 22/7.* 1922.)

SCHMIDT.

P. Loisel und Michaillesco, *Über die Radioaktivität der Quellen von Herkulesbad in Rumänien*. Von den 8 Quellen von Herkulesbad im Banat zeigen 4 eine bemerkenswerte Radioaktivität von 0,19—0,73 Millicurcies per Liter, die je nach der Quelle u. merkwürdigerweise auch nach den betreffenden Tagen schwankt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1054—56. 27/11.* 1922.)

BEHRLE.

Joseph Lévine, *Der dreiatomige Wasserstoff und die Depressionen*. Im Anschluß an Verss. von WENDT u. LANDAUER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 510; C. 1922. I. 1270), die die B. von H_3 mittels elektr. Entladungen bestätigten, stellt Vf. die Hypothese auf: Die atmosphär. Depressionen werden wahrscheinlich hervorgerufen durch den Fluß elektr. Ströme, die ein lokales Vakuum erzeugen u. in der Atmosphäre den H_2 zu H_3 u. den O_2 zu O_3 kondensieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 705—6. 5/3.*)

BEHRLE.

D. Organische Chemie.

William J. Pope, *Eine Untersuchung über Calciumcarbid*. I. Aus Anlaß eines Streites, ob Calciumcarbid eine organ. synthet. Verb. sei oder nicht, erörtert Vf. zunächst an Hand der besten Lehrbücher über Chemie u. des sonstigen einschlägigen Schrifttums den Begriff: „organ. Verb.“ u. gelangt zu dem Schlusse, daß Calciumcarbid ohne Zweifel als eine organ. Verb. anzusprechen ist. (Chemistry and Ind. 42. 5—7. 5/1.)

RÜHLE.

Robert Kremann, Alfred Zoff und Victor Oswald, *Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden*. II. Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. (I. vgl. Monatshefte f. Chemie 38. 445; C. 1918. I. 918.) Die Rk. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CN} + 2\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ verfolgen Vff. bei 98° u. 78° im geschlossenen Gefäß. Die Zus. des Reaktionsgemisches wird bestimmt durch die Temp. der primären Erstarrung der Schmelze. Die zu Vergleichszwecken aufgenommene analyt. Kurve des durch die obige Gleichung bezeichneten Systems besteht aus 3 Teilen. Der Anfang liegt bei 50° ; bis zu einem molaren Mischungsverhältnis 7/3 der beiden Reaktionspaare scheidet sich Acetamid aus (1. Knickpunkt der Kurve bei ca. -16°), dann scheidet sich bis zu einem Mischungsverhältnis 4,5/5,5 ($-27,5^\circ$; 2. Knickpunkt) eine Doppelverb. Acetamid + Essigsäure aus. Das Ende der Kurve liegt bei $+2,5^\circ$. — Die aus den primären Erstarrungstemp. des Reaktionsgemisches einerseits, der Reaktionsdauer andererseits erhaltene Kurve zeigt prinzipiell den gleichen Verlauf wie die obige analyt. Kurve. Von beiden

Seiten der Reaktionsgleichung ausgehend, gelangt man zu einem Gleichgewicht, für das die Temp. der primären Krystallisation bei -5° liegt, was einem Umsatz von 83% (ausgehend von Acetamid + Acetanhydrid) entspricht. Die intermediäre B. u. Abcheidung der Doppelverb. 1 Mol. Acetamid + 1 Mol. Eg. macht eine mathemat. Verfolgung der Rk. unmöglich. (Monatshefte f. Chemie 43. 139—44. 29/8. [9/2.] 1922. Graz.)

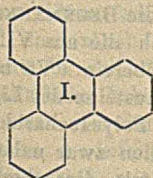
OHLE.

Arthur J. Hill und Edwin J. Fischer, *Über eine Synthese von β -Chlorallylchlorid*. Aus verschiedenen Gründen war es wünschenswert, ein gutes Verf. für die Darst. des schwer zugänglichen u. daher wenig benutzten β -Chlorallylchlorids, $\text{CHCl}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, zu besitzen. Von den zahlreichen Rkk., bei denen die Verb. erhalten worden ist, erwiesen sich nur zwei als brauchbar, nämlich die Abspaltung von W. aus α,γ -Dichlorhydrin mit P_2O_5 oder POCl_3 . Das letztere Reagens gibt die besten Resultate. Das notwendige reine α,γ -Dichlorhydrin wird aus Glycerin erhalten, das zunächst mit HCl in ein Gemisch von wesentlich α,γ - mit etwas α,β -Dichlorhydrin verwandelt wird. Mit Alkali gehen beide in Epichlorhydrin über, u. dieses wird mit HCl nur zu α,γ -Dichlorhydrin aufgespalten. Die B. von Chlorallylchlorid aus letzterem u. POCl_3 erfolgt zweifellos über einen Phosphorsäureester; denn obwohl Chlorallylchlorid bei 109° sd., wird es aus dem Reaktionsgemisch nicht unterhalb 225° frei. Die kleine nebenher entstehende Menge Trichlorhydrin ist der chlorierenden Wrkg. des POCl_3 zuzuschreiben. — Zahlreiche andere wasserabspaltende Reagentien erwiesen sich als unwirksam. — Das Chlorallylchlorid soll synthet. Zwecken dienen. Es reagiert einerseits als Olefin, andererseits als Alkylchlorid. Vorläufig haben Vf. einige substituierte Malonester dargestellt.

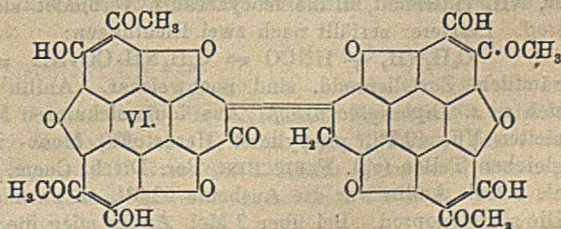
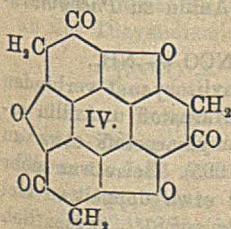
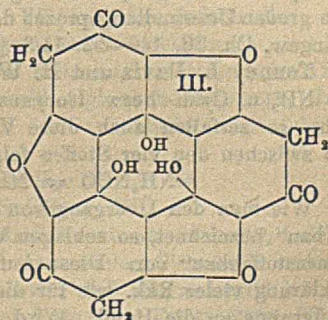
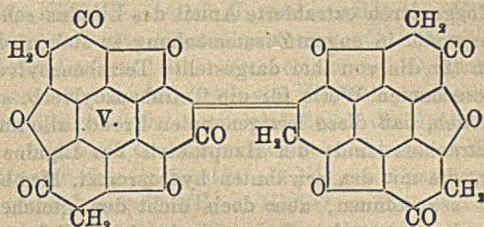
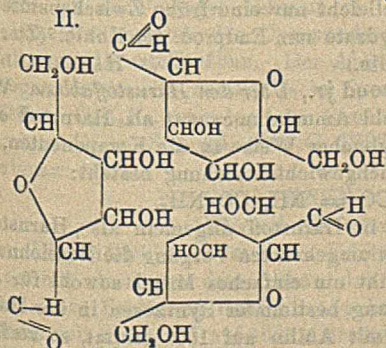
Versuche. *Rohes α,γ -Dichlorhydrin*. Die Einw. von HCl auf Glycerin allein verläuft sehr langsam. Daß Zusatz verschiedener organ. Säuren die Rk. beschleunigt, ist nicht neu; Vf. fanden Eg. am geeignetsten. Bei 160° getrocknetes Glycerin wird mit 6% Eg. vermischt u. bei 100° mit HCl gesätt., dann wird im Vakuum dest. Unter 15 mm geht zwischen 70 u. 110° das Gemisch der Dichlorhydrine über. Die Fraktion zwischen 35 u. 70° enthält auch etwas Dichlorhydrin, das durch Neutralisieren mit Soda gewonnen wird. Reinigung durch Dest. unter gewöhnlichem Druck. Kp. 176 — 179° . Ausbeute 87%. — *Epichlorhydrin*. 200 g des vorigen werden bei 12 — 15° zu einer Lsg. von 75 g NaOH in 150 ccm W. gesetzt. Nach Beseitigung des NaCl wird das Prod. in Ä. aufgenommen. Kp. 117° . Ausbeute 60%. Die Einhaltung der angegebenen Temp. ist wesentlich. — *Reines α,γ -Dichlorhydrin*. 320 g konz. HCl werden unter Kühlung langsam zu 300 g des vorigen gesetzt, dann wird mit Soda neutralisiert u. in Ä. aufgenommen. Kp. 177° . Ausbeute 80%. — *β -Chlorallylchlorid*, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$. 2 Mol. POCl_3 u. 3 Mol. der vorigen Verb. werden 3 Stdn. auf dem Dampfbad u. 5 Stdn. auf 180° erhitzt, bis kein POCl_3 mehr im Kühler kondensiert wird. Dann wird im Vakuum dest. Wenn das Gemisch die Temp. 225° erreicht hat, zers. sich die Phosphorsäureester, u. das Prod. geht über. Bei nochmaliger Dest. unter Atmosphärendruck dest. das Chlorallylchlorid zwischen 105 u. 112° . Zur völligen Reinigung wird es mit wenig W. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 75%. Öl von Chlf.-ähnlichem Geruch, Kp. 107 — 109° . — Das Verf. mit P_2O_5 gibt weit weniger gute Resultate. Verss. mit anderen wasserabspaltenden Mitteln, nämlich sirupöser Phosphorsäure, wasserfreier Oxalsäure, KHSO_4 , H_2SO_4 , B_2O_3 , ZnCl_2 , J, SOCl_2 , PCl_3 , gaben manche interessante Beobachtung, aber keine positiven Erfolge. — *Chlorallylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl} = \text{CHCl}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Aus Na-Malonester u. Chlorallylchlorid in Ä. unter Kühlung, nach 12-std. Stehen wird kurz erhitzt. Weiter wie üblich. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck geht das Prod. bei 255 — 275° über. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl, Kp., 161 — 163° . — *Dichlorallylmalonsäurediäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2 = (\text{CHCl}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Darst. analog mit der doppelten

Menge Chlorallylchlorid. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl, Kp_{12} , 190° . — *Äthylchlorallylmalonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{18}O_4Cl = (CHCl:CH:CH_2)(C_2H_5)C(CO_2C_2H_5)_2$. Aus Na-Äthylmalonester analog. Fruchtartig riechendes Öl, Kp_{12} , $157-160^{\circ}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2582-95. Nov. [18/7.] 1922. New Haven.) LINDENBAUM.

Walther Schrauth, *Über das Lignin*. WILLSTÄTTER u. KALB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 2637; C. 1922. III. 1288) haben bei der Red. von Lignin KW-stoffe erhalten, die sie als ein Gemisch polycycl. hydrierter Ringgebilde betrachten. Ein Vergleich des von genannten Autoren an der Hauptfraktion II. bei Kp_{12} , 150 bis 170° erhaltenen KW-stoffs mit dem von SCHRAUTH u. GÖRIG (vgl. SCHRAUTH, Ztschr. f. angew. Ch. 35. 617; C. 1923. I. 1371) aus 1-o-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon durch Abspaltung von W. u. Hydrierung erhaltenen KW-stoff $C_{18}H_{30}$, dem Hydrierungsprod. des 9,10-Benzophenanthrens (I) zeigt große Ähnlichkeit beider Verb.; betrachtet man diese als ident., so kann man vermuten, daß die WILLSTÄTTERSche Fraktion 1 aus Bicyclohexan, die Fraktion 3 aus einem perhydrierten Dimethylphenanthren bestehen könnte. Ein Kohlenstoffgerüst, wie es in I. vorliegt, könnte man theoret. aus Kohlehydraten folgendermaßen entstanden denken: nimmt man als Zwischenprod. der B. von 5-Oxymethylfurfural aus Glucose mit starker Säure eine Verb. an, die zwischen dem α - u. δ -C-Atom der Glucose schon die Sauerstoffbrücke des Furankerns enthält, sonst aber noch die unveränderte Struktur der Glucose selbst, u. daß dieses Zwischenprod. unter Abspaltung von W. mit zwei gleichzeitig konstituierten Molekülen reagiert, indem sowohl zwischen den β -C-Atomen der 3 Furanringe, als auch zwischen den mit den α -C-Atomen verbundenen End-



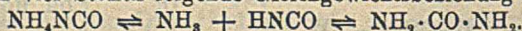
II.



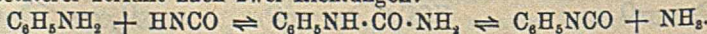
gruppen sich eine C-Bindung vollzieht, so resultiert daraus ein Kohlenstoffskelett, das mit I. übereinstimmt (vgl. II. u. III.), u. in dem die Außenringe durch die drei O-Brücken verbunden sind. Aus der Verb. $C_{18}H_{18}O_6$ entsteht unter den reduzierenden Einflüssen des Pflanzenlebens eine Verb. $C_{18}H_{18}O_6$ (IV.), die infolge der 3 vorhandenen CO—CH₃-Gruppen, deren Enolisierung u. a. auch wöglich ist, sehr reaktionsfähig wäre. Durch oxydative Aufspaltung können, analog der B. von Adipinsäure aus Cyclohexanon, Huminsäuren u. schließlich Benzolpolycarbonsäuren entstehen; Red. müßte zu den von WILLSTÄTTER gefundenen perhydrierten KW-stoffen führen, wobei auch Kondensationen gleichzeitig stattfinden würden (V.). Nimmt man in den enolisierten CO-Gruppen von V. 4 OCH₃-Gruppen u. Absättigung der Doppelbindung durch HCl an, so gibt dieser Vergleich der OCH₃-Best. dieser Verb. mit den von FISCHER u. SCHRADER (Brennstoffchemie 3. 66; C. 1922. IV. 79) bei Lignin ermittelten Methoxylzahlen eine sehr gute Übereinstimmung (13,3, bzw. 13,1% OCH₃). Für das ligninsulfonsaure Ca würde sich unter der gleichen Annahme der Enolisierung u. Methylierung von 2 CO—CH₃ Gruppen in IV. für das Kondensationsprod. die Bruttoformel $C_{40}H_{44}O_{17}S_2Ca$ berechnen, während KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 707; C. 1920. III. 97) für sein α -ligninsulfonsaures Ca die Formel $C_{40}H_{44}O_{18}S_2Ca$ aufgestellt hat. Auch das von KLASON isolierte β Lignin, $C_{19}H_{18}O_7$, läßt sich aus IV. ableiten, wenn man berücksichtigt, daß die hier vorhandenen CO—CH₃-Gruppen unter den oxydierenden Einflüssen des pflanzlichen Lebensprozesses zur B. von COOH-Gruppen befähigt sein müssen. Auch der von BECKMANN u. LIESCHE (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 285; C. 1921. III. 619) mit Alkali aus Roggenstroh extrahierte Anteil des Lignins scheint mit den erwähnten Kondensationsprod. in engem Zusammenhang zu stehen, denn sowohl die BECKMANNschen Zahlen für die von ihm dargestellte Tetrabenzoylverb., als auch die aus VI. vom Vf. berechneten Werte für die Tetrabenzoylverb. stimmen gut überein. Vf. betont schließlich, daß diese letztgenannten Prodd. alle nur als Einzelbausteine des Lignins zu betrachten sind; der Hauptanteil des Lignins wird durch Polysaccharide gebildet, die mit den erwähnten hydroaromat. Membranbestandteilen zwar nahe verwandt sein können, aber doch nicht den gleichen Charakter wie diese besitzen. Der hydroaromat. Anteil des Lignins ist vielleicht nur eine frühe Zwischenstufe in dem großen Umwandlungsprozeß der Kohlehydrate zum Endprod. der Kohle. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 149—52. 14/3. [23/1.] Berlin.)

HABERLAND.

Tenney L. Davis und H. W. Underwood jr., Über den Harnstoffabbau. Wie aus NH₃ u. Cyan- bzw. Isocyanssäure sowohl Ammoniumcyanat als Harnstoff entsteht, so zerfallen auch diese Verb. in gleicher Weise in die Komponenten, so daß zwischen den vier Stoffen folgende Gleichgewichtsbeziehung besteht:



Wie man den Übergang von NH₄NCO in Harnstoff allgemein als „Harnstoffaufbau“ bezeichnet, so schlagen Vf. für den umgekehrten Vorgang die Bezeichnung „Harnstoffabbau“ vor. Diese Auffassung gibt ein einfaches Mittel sowohl für die Erklärung vieler Bkk. wie für die Ausführung bestimmter Synthesen in der Harnstoffgruppe an die Hand. Wird Harnstoff mit Anilin auf 160° erhitzt, so zerfällt er, NH₃ entweicht, u. die Isocyanssäure verbindet sich mit Anilin zu *Phenylharnstoff*. Letzterer zerfällt nach zwei Richtungen:

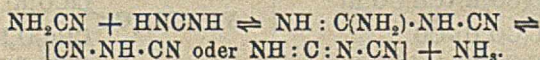


Sämtliche Zerfallsprodd. sind nachweisbar. Anilin u. Phenylisocyanat verbinden sich zu s. *Diphenylharnstoff*. Aus äquimolekularen Mengen Harnstoff u. Anilin erhielten Vf. 40,2% phenylierte Harnstoffe, Mono- u. Diphenylharnstoff etwa zu gleichen Teilen (vgl. FLEISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 995). Bei etwas mehr als 2 Mol. Anilin war die Ausbeute 52,3%, u. zwar entstand etwa doppelt so viel Di- als Monoprod. Bei über 3 Mol. Anilin stieg die Ausbeute auf 81%, wesentlich

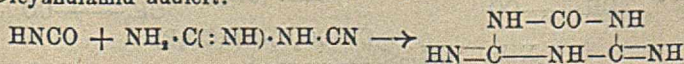
Diphenylharnstoff (vgl. WEITH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 821). Phenylharnstoff, für sich erhitzt, lieferte 77% Diphenylharnstoff. — Die Methode ist allgemein auf primäre Amine, besonders arom., anwendbar, während die Prodd. mit aliph. Aminen schwer isolierbar sind. Es wurden dargestellt: *s. Di-β-naphthylharnstoff*, Nadeln, F. 296°, meist wl. Ausbeute 45,5%. — *s. Di-α-naphthylharnstoff*, weißes Pulver, F. 286°. Ausbeute 75%. — *s. Di-p-tolylharnstoff*, Schuppen aus A., F. 264°. Ausbeute 53%. — *s. Di-o-tolylharnstoff*, F. 248°. Ausbeute 77,5%. — Sekundäre Amine sollten a. disubstituierte Harnstoffe liefern, doch war es Vf. nicht möglich, irgend ein Reaktionsprod. zu isolieren. — Da Phenyl- u. Diphenylharnstoff sich bei hoher Temp. wie nascierendes Phenylisocyanat verhalten, so sollten sie mit Phenol Phenylphenylurethan liefern; der Erfolg war jedoch negativ.

Ganz analog sind die Ergebnisse in der Thioharnstoffgruppe, Mit 1 Mol. Anilin gibt Thioharnstoff hauptsächlich *Phenylthioharnstoff* u. wenig *s. Diphenylthioharnstoff*, im ganzen ca. 13%. Nebenher werden beträchtliche Mengen H₂S abgespalten. Mit Anilinchlorhydrat entsteht mehr Thiocarbanilid, aber die Gesamtausbeute ist nur ca. 10%. Mit NH₄SCN wird hauptsächlich Phenylthioharnstoff erhalten, Gesamtausbeute ca. 17%. Phenylthioharnstoff liefert beim Erhitzen für sich Thiocarbanilid, außerdem sind NH₃, Anilin, Phenylsenföhl u. Thiocyanssäure nachweisbar. Mit Anilin erhitzt, bildet er Thiocarbanilid. Letzteres, für sich erhitzt, zerfällt in Phenylsenföhl u. Anilin, diese vereinigen sich jedoch wieder zu Thiocarbanilid.

Bei der B. des *Guanidins* spielt Cyanamid die gleiche Rolle wie die Cyan- bzw. Isocyanssäure beim Harnstoff, es kann angesehen werden als Cyanammoniak, NH₂CN, oder Isocyanssäureimid, HNCNH. Auch Guanidin zeigt den Harnstoffabbau. Man benutzt dazu vorteilhaft das Guanidincarbonat. Zu dessen Herst. wird eine alkoh. Lsg. von Guanidinnitrat mit einer solchen von C₂H₅ONa vermischt, in das Filtrat CO₂ eingeleitet u. das Prod. aus W. umkristallisiert. Es zerfällt beim Erhitzen in NH₃ u. Cyanamid, letzteres wird durch das Ag-Salz nachgewiesen. Im Sublimationsapp. wird statt des Cyanamids sein Trimeres, *Melamin*, erhalten. — Infolge der Doppelnatur des Cyanamids als NH₂- u. Cyansäurederiv. muß es sich mit sich selbst verbinden, wie NH₃ u. HNCO zu Harnstoff. Diese Verb. ist auch längst bekannt als *Dicyandiamid* oder *Cyanguanidin* u. wird als Polymerisationsprod. des Cyanamids aufgefaßt. Vf. erblicken jedoch darin einen Fall von Harnstoffaufbau. Der Abbau des Dicyandiamids erfolgt nach zwei Richtungen: einerseits zerfällt es in Cyanamid bzw. Melamin, andererseits in NH₃ u. *Mellon*, C₆H₃N₃, offenbar ein trimeres Dicyanimid (vgl. auch FRANKLIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 486; C. 1922. III. 134). Auf- u. Abbau zeigt folgendes Schema:



Dicyandiamid bildet beim Erhitzen mit Guanidincarbonat Melamin, indem es sich mit dem aus dem Abbau des Guanidins stammenden Cyanamid verbindet. Daß diese Erklärung richtig ist, geht daraus hervor, daß Dicyandiamid beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160° *Ammelin* bildet (vgl. SMOLKA u. FRIEDREICH, Monatshefte f. Chemie 11. 42). Durch den Harnstoffabbau entsteht Isocyanssäure, die sich an das Dicyandiamid addiert:



Ganz analog wird mit Thioharnstoff oder NH₂NCS *Thioammelin* erhalten, weißes Pulver, unl. in W., l. in NaOH oder h. Soda (vgl. RATHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3106. 20. 1059). — Aus Guanidin u. Anilin phenylierte Guanidine zu erhalten, gelang noch nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2595–2604. Nov. [1/8.] 1922. Cambridge, [Massach.]

LINDENBAUM.

N. J. Toivonen, *Über das chemische und optische Verhalten einiger Bicyclopentan- und Cyclopentenderivate*. Die von PERKIN jr, THORPE u. WALKER (Journ. Chem. Soc. London 79. 729; C. 1901. II. 109) entdeckte u. als Bicyclopentanderiv. beschriebene Säure $C_8H_{10}O_3$ (XI) erhielt Vf. vor einiger Zeit (LIEBIGS Ann. 419. 176; C. 1902. I. 163) auf anderem Wege u. glaubte sie ihrer Bildungsweise u. Eigenschaften wegen als Cyclopentenderiv. (XII) ansehen zu müssen. Zwar haben FARMER, INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 117. 1362. 121. 128; C. 1921. I. 490. 1922. III. 491) bei der Oxydation der obigen sowie der „B-Säure“ (zu dem Ester VII. oder VIII. gehörig) mit K_2FeCy_6 oder H_2O_2 etwas trans-Carbonsäure erhalten, was entschieden für die bicycl. Formeln sprechen würde, halten jedoch eine „Ringtautomerie“ nicht für ausgeschlossen. Im übrigen passen die Eigenschaften der Verbb. dieser Gruppe besser auf die monocycl. ungesättigte Struktur. Das Cyclopropanderiv. I., von dem PERKIN, THORPE u. WALKER ausgingen, geht bei der Dest. zum Teil in eine ungesätt. Form, vermutlich II., über, die Vf. daher als Zwischenprod. für die folgende Ringbildung ansieht. Die „gelbe Na-Verb.“ könnte dann statt Formel III. auch Formel IV. besitzen. Methylalkohol-KOH führt III. oder IV. in das „kanariengelbe Dikaliumsalz“ des Diäthylesters V. oder VI. über; Formel VI. ist wahrscheinlicher, da das mit H am gleichen C-Atom stehende Carboxäthyl wohl am leichtesten verseift wird. Eliminierung der CO_2H -Gruppe liefert den Diäthylester der „B-Säure“ (VII. oder VIII.). Neben dem kanariengelben Salz entsteht noch ein anderes, dessen Säure von PERKIN, THORPE u. WALKER als „A-Säure“, stereoisomer mit B-Säure, beschrieben wurde. Vf. zeigt jedoch, daß die A-Säure nichts anderes ist als der Monoäthylester der Tricarbonsäure. Er entsteht auch durch weiteres Verseifen des kanariengelben Salzes u. geht unter Verlust einer CO_2H -Gruppe in B-Säure über, besitzt also Formel IX. oder X. Eliminierung einer CO_2H -Gruppe aus der B-Säure liefert schließlich Säure $C_8H_{10}O_3$ (XI. oder XII.), allerdings erst durch Erhitzen mit W. auf 180° , was ebenfalls besser mit Formel VIII. als VII. im Einklang steht, weil bei VII. das H-Atom die CO_2 -Abspaltung erleichtern müßte.

Bicycl. Formeln	Monocycl. Formeln
I. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) - CH(CO_2R) \\ \\ CH(CO_2R) \cdot CO_2R \end{cases}$	II. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) - C(CO_2R) \\ \\ CH_2(CO_2R) \cdot CO_2R \end{cases}$
III. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) \cdot CNa(CO_2R) \\ \\ C(CO_2R) \cdot CO \end{cases}$	IV. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) - C(CO_2R) \\ \\ CNa(CO_2R) \cdot CO \end{cases}$
V. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) \cdot CH(CO_2R) \\ \\ C(CO_2H) \cdot CO \end{cases}$	VI. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) - C(CO_2R) \\ \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{cases}$
VII. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) \cdot CH(CO_2R) \\ \\ CH - CO \end{cases}$	VIII. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2R) - C(CO_2R) \\ \\ CH_2 - CO \end{cases}$
IX. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2H) \cdot CH(CO_2R) \\ \\ C(CO_2H) \cdot CO \end{cases}$	X. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2H) - C(CO_2R) \\ \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{cases}$
XI. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \\ CH - CO \end{cases}$	XII. $(CH_3)_2C \begin{cases} C(CO_2H) = CH \\ \\ CH_2 - CO \end{cases}$
XIII. $(CH_3)_2C \begin{cases} CH(CO_2R) \cdot CH(CO_2R) \\ \\ CH(CO_2R) \cdot CO \end{cases}$	
XIV. $(CH_3)_2C \begin{cases} CH(CO_2R) - CH(CO_2R) \\ \\ C(CH_3)(CO_2R) \cdot CO \end{cases}$	XV. $(CH_3)_2C \begin{cases} CH(CO_2R) \cdot CH(CO_2R) \\ \\ CH_2 - CO \end{cases}$

Auch die chem. Eigenschaften der Verbb. sprechen mehr für die monocycl. Formeln. Die leichte Addition von 2H ist charakterist. für α, β -ungesätt. Ketone,

während der Trimethylenring der Aufspaltung durch H_2 großen Widerstand entgegensetzt. Von alkal. $KMnO_4$ werden die Verbb. lebhaft oxydiert, dabei treten keine Cyclopropanderivv. auf, Säure $C_8H_{10}O_8$ u. B-Säure geben α, α -Dioxy- β, β -dimethylglutarsäure, $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Mit Br_2 werden keine beständigen Additionsprodd. erhalten, was bei der α -Stellung der Doppelbindung zu den CO_2H -Gruppen zu verstehen ist. Mit sehr verd. Bromlsg. läßt sich sogar der Enolgehalt, bezw. die Zahl der labilen H-Atome in den enolisierbaren Verbb. bestimmen. — Nach der opt. Seite hat Vf. sowohl die Mol.-Refr. als auch die molekularen Brechungskoeffizienten (vgl. EISENLOHR u. WÖHLISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1760; C. 1920. III. 875) bestimmt u. mit dem Verh. gegen $NaOH$ u. Br_2 in einer Tabelle zusammengestellt. Auch diese Daten sind gut mit der monocycl. Struktur vereinbar. Die Exaltationen sind durchweg beträchtlich, bei Annahme bicycl. Struktur wäre dem Doppelring ein besonders hohes Inkrement beizulegen. — Trotz seiner Feststellungen läßt Vf. die Frage, welche Strukturform vorwaltet, wegen der beobachteten Tautomerisierungserscheinungen noch offen, meint sogar, daß die Verbb. bis auf weiteres als hauptsächlich bicycl. auszusehen sind. Allerdings würde der Bicyclopentanring — offenbar infolge der in ihm herrschenden großen Spannung — dem Cyclopentenring an Ungesättigtheit fast gleichkommen, trotz Fehlens einer Doppelbindung.

Versuche. Der α, α' -Dibrom- β, β -dimethylglutarsäurediäthylester wurde aus der β, β -Dimethylglutarsäure über ihr Chlorid mit Br_2 dargestellt. — *Dimethyl-dicarboxycyclopropanmalonsäuretetraäthylester* (I. oder II.) wird nach PERKIN, THORPE u. WALKER dargestellt. Kp_{14} 203–205°, D_{20}^{20} 1,1135, n_D^{20} = 1,45753, M_D = 91,13, $M \times n_D^{20}$ = 542,63. Ein Teil des Esters wird von alkal. $KMnO_4$ oxydiert u. verbraucht ca. 6 Atome O, die physikal. Eigenschaften des zurückgewonnenen gesätt. Esters sind unverändert, nach der Dest. enthält er wieder einen ungesätt. Teil. Als faßbares Oxydationsprod. entsteht immer 1 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. ungesätt. Ester. — *Gelbe Na-Verb.* (III. oder IV.). Wird am besten aus 1 Mol. Dibromdimethylglutarsäureester, 2 Mol. Malonester u. 4 Atomen Na in A. dargestellt, u. zwar ist die Ausbeute am höchsten, wenn der Dibromester vorher nicht erst dest. wird. F. 203°. Goldgelbe Nadeln aus A., die einige Grade tiefer schm. Verbraucht bei 0° 4 Atome, bei Zimmertemp. 4,5–5,3 Atome O ($KMnO_4$). Der entsprechende freie Ester, $C_{16}H_{22}O_7$, wird mit verd. H_2SO_4 u. Ä. u. Entfernung des Ä. mit w. Luft im Vakuum als dicke, schwach angenehm riechende Fl. erhalten. D_{20}^{20} 1,1465, n_D^{20} = 1,48742, M_D = 81,91, $M \times n_D^{20}$ = 485,29. Verbraucht in alkoh. Lsg. 1 Mol. $NaOH$, in Eg. 1 Mol. Br_2 . Wird von $FeCl_3$ in A. rot gefärbt, entfärbt alkal. $KMnO_4$ -Lsg. Wird langsam bei Zimmertemp., schneller durch Dest. zum Teil ketisiert. Er sd. unter 14 mm zwischen 200 u. 212° u. hat dann etwas andere Konstanten, auch verbraucht er dann nur 0,7–0,9 Mol. $NaOH$ u. 0,6–0,7 Mol. Br_2 . — *Dimethylcyclopentantricarbonsäuretriäthylester*, $C_{16}H_{24}O_7$ (XIII.). Durch Red. der gelben Na-Verb. mit Zinkstaub in Eg. Die äth. Lsg. wird wie oben vom Ä. befreit. Fl., D_{20}^{20} 1,1202, n_D^{20} = 1,46203, M_D = 80,56, $M \times n_D^{20}$ = 479,94. Verbraucht 1 Mol. $NaOH$ u. 2 Mol. Br_2 . Wird von $FeCl_3$ rotviolett gefärbt. Sd. unter 16 mm zwischen 170 u. 195°, verbraucht danach ebenfalls 1 Mol. $NaOH$, aber nur ca. 1,4 Mol. Br_2 . — *Tricarbonsäurediäthylester* (dem „kanariengelben Dikaliumsalz“ entsprechend) (V. oder VI.). Aus der gelben Na-Verb. nach PERKIN, THORPE u. WALKER. F. 75°, n_D^{20} = 1,49999, $M \times n_D^{20}$ = 447,31. Verbraucht 1,9–2 Mol. $NaOH$ u. 1 Mol. Br_2 . Wird von $FeCl_3$ rotviolett gefärbt. — *Trimethylbicyclopentanon-* (bezw. *Trimethylcyclopentanon-*) *tricarbonsäuretriäthylester* (entsprechend III. u. IV., Na durch CH_3 ersetzt). Dargestellt nach PERKIN, THORPE u. WALKER. Kp_{14} 205 bis 208°, D_{20}^{20} 1,1250, n_D^{20} = 1,47458, M_D = 85,09, $M \times n_D^{20}$ = 501,77. Verbraucht weder $NaOH$ noch Br_2 , wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt, von alkal. $KMnO_4$

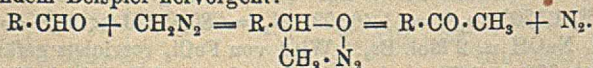
schnell oxydiert. Beim Verseifen mit k. methylalkoh. KOH wird eine CO_2H -Gruppe abgespalten, die erhaltene Säure ist der B-Säure ähnlich. — *Trimethylcyclopentanonicarbonsäuretriäthylester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (XIV.). Durch Red. des vorigen Esters. Fl., D_{20}^{20} 1,1189, $n_D^{20} = 1,46155$, $M_D = 84,03$, $M \times n_D^{20} = 500,15$. Verbraucht 0,9 bis 1 Mol. NaOH u. 1 Mol. Br_2 . Wird von FeCl_3 tiefrot gefärbt. — *Diäthylester der B-Dicarbonsäure* (VII. oder VIII.). Durch Vakuumdest. von V. (VI.) u. Reinigung der äth. Lsg. mit Soda. D_{20}^{20} 1,1132, $n_D^{20} = 1,47853$, $M_D = 64,66$, $M \times n_D^{20} = 375,86$. Verbraucht nur 0,04 Mol. NaOH u. Spuren Br_2 . Wird von FeCl_3 nur schwach rot gefärbt. — *Dimethylcyclopentanonicarbonsäurediäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (XV.). Durch Red. des kanariengelben Kaliumsalzes der Estersäure V. (VI.) mit Zinkstaub in Eg. D_{20}^{20} 1,0960, $n_D^{20} = 1,45867$, $M_D = 63,87$, $M \times n_D^{20} = 373,76$. Verbraucht 0,5 Mol. NaOH u. 0,6–1 Mol. Br_2 . — *B-Dicarbonsäure* (entsprechend VII. oder VIII.). Wird durch Verseifen ihres Esters mit k. alkoh. KOH oder direkt durch 6-std. Kochen der gelben Na-Verb. mit 25%ig. H_2SO_4 erhalten. Krystallisiert aus Chlf. oder stark HCl-haltigem W. mit Krystall-Chlf., bezw. Krystallwasser. F. ca. 180° . Verbraucht 2 Mol. KOH, ist gegen Br_2 indifferent, wird von FeCl_3 kaum gefärbt. Verbraucht bei der Oxydation mit KMnO_4 in Soda 3 Atome O, dabei entstehen Oxalsäure u. α, α -Dioxy- β, β -dimethylglutarsäure. — *Dimethylcyclopentanonicarbonsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ (entsprechend dem Ester XV.). Durch Red. der B-Säure mit Zinkstaub in Eg. unter Kühlung. Da die Säure leicht CO_2 verliert, wird sie durch Verdunsten der alkoh. Lsg. im Vakuum umkrystallisiert. F. 143° (Zers.). Verbraucht 2 Mol. KOH u. ca. 0,3 Mol. Br_2 . Färbung mit FeCl_3 in W. indigoblau, mit alkal. KMnO_4 grün. — *Tricarbonsäuremonoäthylester (A-Säure)*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (IX. oder X.). Aus der Mutterlauge des kanariengelben K-Salzes (vgl. oben) krystallisiert das K-Salz der A-Säure nach 2–3 Tagen aus. Wird auch durch Verseifen des kanariengelben Salzes mit sd. alkoh. KOH erhalten. F. 161 – 162° aus HCl-haltigem W. Die Lsgg. sind intensiv gelb. Verbraucht 2 Mol. Alkali. Färbung mit FeCl_3 in W. blauviolett, mit alkal. KMnO_4 tiefgrün. Durch Erhitzen über den F. verliert die Estersäure CO_2 , u. gibt dann mit HCl B-Säure. — *Äthylester der Säure* $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (entsprechend XI. oder XII.). Durch Verestern der Säure mit A. u. H_2SO_4 . Würzig riechende Fl., Kp_{760} 90° , D_{20}^{20} 1,0411, $n_D^{20} = 1,47204$, $M_D = 48,99$, $M \times n_D^{20} = 268,14$. Verbraucht weder NaOH noch Br_2 . (Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Physico-Mathematicae I. 26. 1–33. [25/9. 1922.] Helsingfors; Sep. v. Vf.)

LINDENBAUM.

E. Paternò, *Über die Arseniate des Anilins*. (Gazz. chim. ital. 52. II. 28–31. Juli [März] 1922. Rom. — C. 1922. III. 545.)

MARK.

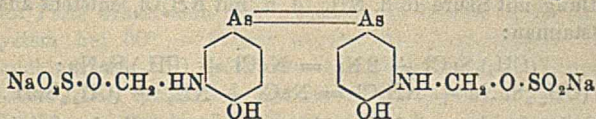
E. Oliveri-Mandalà, *Über den Reaktionsmechanismus der aliphatischen Diazoverbindungen*. Die Einführung von CH_3 -Gruppen mittels Diazomethan verläuft nach Vf. in 2 Phasen: 1. Anlagerung des Diazomethans an eine Doppelbindung, 2. Abspaltung von N_2 unter gleichzeitiger intramolekularer Wanderung eines H-Atoms, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:



Das intermediäre Auftreten eines solchen Anlagerungsprod. wird sehr wahrscheinlich gemacht durch die Beobachtung, daß beim vorsichtigen Eintragen der zu verestenden Substanz in die gut gekühlte, äth. Lsg. von Diazomethan die gelbe Farbe der letzteren verschwindet, ohne daß eine Gasentw. stattfindet. Bei Substanzen, die in tautomeren Formen existieren, kann man daher aus der Konst. der mittels Diazomethan gewonnenen Methylderivv. keine Schlüsse auf die Konst. des Ausgangsmaterials ziehen, z. B. führt die Lactamform $-\text{NH}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$ zum O-Methyläther $-\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{OCH}_3$, die Lactimform $-\text{N}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{OH}$ zum N-Äther $\text{CH}_3-\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{O}$. Diese

Theorie wird dann an Hand von Beispielen aus der Literatur eingehend erörtert. (Gazz. chim. ital. 52. II. 103—11. Aug. [Mai.] 1922. Palermo.) OHLE.

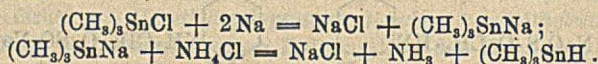
Carl Voegtlin und J. M. Johnson, *Über die Darstellung von Sulfosalvarsan*. Durch Kondensation von Salvarsan mit CH_2O u. NaHSO_3 haben Vf. ein Prod. hergestellt, das zwar noch nicht in chem. reiner Form gewonnen werden konnte, dessen wesentlicher Bestandteil jedoch zweifellos die Verb. von folgender Formel ist:



Sie bezeichnen sie als *Sulfosalvarsan*. Die Verb. enthält danach 2 O mehr als das Neosalvarsan mit den Seitenketten $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SONa}$. Das kommt deutlich in dem Verh. gegen Indigocarmin zum Ausdruck (vgl. REINKING, DEHNEL u. LABHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1069; C. 1905. I. 985). Während nämlich Neosalvarsan den Farbstoff direkt reduziert, tut dies Sulfosalvarsan erst nach Behandlung mit Zn u. Essigsäure. Das neue Präparat dürfte für die Syphilisbehandlung von Wert sein, Tierverss. erwiesen eine starke Wrkg. bei subcutaner Injektion, auch sind seine Lsgg. sehr haltbar. Mit dem im D. R. P. 249726 (C. 1912. II. 654) beschriebenen aus den gleichen Materialien hergestellten Prod. ist es nicht ident. — Die Darst. verläuft offenbar in zwei Phasen; zunächst bildet sich durch Einw. von je 1 Mol. CH_2O auf je 1 NH_2 -Gruppe die SCHIFFSCHE Base, diese addiert 2 Mol. NaHSO_3 unter B. eines esterschweifigsauren Salzes. Auf 1 Mol. Salvarsan kommen demnach 2 Mol. CH_2O u. 4 Mol. NaHSO_3 zur Anwendung, u. es sind ganz bestimmte Bedingungen einzuhalten, die hier nicht wiedergegeben werden können. Durch Zers. mit Essigsäure wird die obiger Formel entsprechende freie Säure erhalten, sie enthält 3—4 Mol. Krystallwasser. In einer Tabelle sind die Zahlen verschiedener Proben wiedergegeben, auch die $[\text{H}^+]$ u. der osmot. Druck wurden bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2573—77. Nov. [12/6.] 1922. Washington.) LB.

A. Douglas Macallum, *Prüfung von Neosalvarsan*. II. *Über die Konstitution der französischen Präparate*. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 643; C. 1921. II. 1038.) Die französ. Präparate sind in physikal. Hinsicht durch ihre Löslichkeit in schwachen Säuren ausgezeichnet, während die Neosalvarsane nur in neutralen oder alkal. Medien l. sind. Sie dunkeln u. zers. sich bei etwas höheren Temp., sind weniger empfindlich gegen den O_2 der Luft, von geringerer tox., aber auch trypanocider Wrkg. Im übrigen sind sie den Neosalvarsanen ähnlich. — Die früher beschriebene jodometr. Methode wird auch auf die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Na}$ ausgedehnt, indem nacheinander in saurer u. alkal. Leg. titriert wird. Denn die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OSONa}$ verbraucht in saurer Leg. 4, in alkal. Lsg. 6 Mol. J, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Na}$ entsprechend 0 u. 4 Mol., das Salvarsanmolekül entsprechend 7,75 u. 15,02 Mol. Letzteres reagiert nicht ganz quantitativ, da es 8, bzw. 16 Mol. J verbrauchen müßte. Eine genaue Vorschrift für die analyt. Unters. wird gegeben. — Die französ. Präparate weisen eine viel größere Mannigfaltigkeit in der Zus. auf als die amerikan., kaum zwei sind einander gleich, die Angaben der Hersteller werden durch die Analyse nicht bestätigt. Vf. gibt eine Anzahl möglicher Formeln an. Verss., einige dieser Prodd. zu synthetisieren, zeigen, daß nicht mehr als zwei schwefelhaltige Gruppen eingeführt werden können, es sei denn, daß eine solche teilweise als Sulfogruppe in den Kern wandert. Die Sulfoxylatgruppe wird leichter aufgenommen als die Bisulfidgruppe. — Eine tabellar. Zusammenstellung zeigt schließlich die geringere toxikolog. u. therapeut. Wirksamkeit der französ. Präparate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2578—82. Nov. 1922. Toronto.) LB.

Charles A. Kraus und Willard N. Greer, *Über Darstellung und Eigenschaften des Trimethylstannans*. Da die Tetraalkylzinnverb. sehr stabil sind, war zu erwarten, daß auch bei nur teilweisem Ersatz der H-Atome des Stannans Verb. von genügender Stabilität resultieren würden. Derartige Verb. sind bisher nicht bekannt geworden. *Trimethylstannan*, $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$. Darst.: Trimethylzinnchlorid gibt mit Na in fl. NH_3 leicht Na-Trimethylstannid, das vergleichbar ist dem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$. Durch Behandlung mit Säure in fl. NH_3 , d. h. mit NH_4Cl , entsteht aus der Na-Verb. das Trimethylstannan:



Die Rk. findet in einer einfachen Apparatur statt, die im Original ausführlich beschrieben ist. Die neue Verb. ist eine Fl., Kp._{75,3} 60°, wl. in W. Mol.-Gew. 165,53 (berechnet 164,78). Mit Na in fl. NH_3 geht es in $(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$, mit konz. HCl in $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ über, jedesmal unter H-Entw. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2629 bis 2633. Nov. [11/8.] 1922. Worcester.)

LINDENBAUM.

E. Oliveri-Mandalà, *Über die Basen, die man bei der Zersetzung der Azide von Thiocarbaminsäuren erhält*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 52. I. 101; C. 1922. III. 435.) Die bei der Einw. von HNO_2 auf substituierte Thiosemicarbazide entstehenden Verb. sind nicht als Derivv. heterocycl. Ringsysteme (Triazosulfol oder Tetrazol von FREUND u. SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2491; C. 1897. I. 52), sondern als die Azide von Thiocarbaminsäuren aufzufassen. Beim Kochen mit W. oder verd. H_2SO_4 zerfallen sie unter Entw. von 1 Mol N_2 u. Abspaltung von S zu Derivv. des Cyanamids. In Ggw. von konz. HCl gelingt es indessen, diesen Zerfall bei einem S-haltigen Zwischenprod. aufzuhalten, dem Vf. die allgemeine Formel $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\equiv\text{N}\equiv\text{S}$ erteilt. Für diese neue Körperklasse schlägt er den Namen *Sulfonitrile* vor. Sie haben große Ähnlichkeit mit den *Nitriloxiden* von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4207; C. 1909. II. 1930), unterscheiden sich von diesen jedoch dadurch, daß sie sich nicht in die entsprechenden Isothiocyansäureester umlagern lassen, sondern unter diesen Bedingungen S abspalten, während die Nitriloxyle ihren O erst bei der Red. abgeben.

Experimenteller Teil. *o-Toluidinsulfonitril*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}:\text{S}$, aus verd. A. Krystalle vom F. 138—140°. Die wss. Lsg. gibt mit AuCl_3 oder H_2PtCl_6 unl. Ndd. Das Chlorhydrat in W. ll. — *p-Toluidinsulfonitril*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}$, krystallisiert aus verd. A.; Chlorhydrat u. Chloroplatinat wurden dargestellt. — *Anilinsulfonitril*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}:\text{S}$, kleine, glänzende Blättchen vom F. 122—123°. Bromhydrat u. Chloroplatinat wurden dargestellt. — *Äthylaminsulfonitril*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}:\text{S}$, erhält man glatt durch Spaltung des entsprechenden Azids mit konz. HCl, während es beim Kochen des Azids mit HgO nicht verändert wird, sondern sich als Doppelverb. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{N}_2\cdot\text{HgO}$ in Nadeln abscheidet. Die freie Base läßt sich nicht isolieren, da sehr zersetzlich. (Gazz. chim. ital. 52. II. 98—103. August [Mai] 1922. Palermo.) OHLE.

P. Leone und E. Angelescu, *Löslichkeitsveränderungen eines Körpers in Gegenwart eines anderen*. I. *Wasser-Phenol-Diphenol*. Vf. bestimmen die Isothermen für die Systeme W.-Phenol-Brenzcatechin, W.-Phenol-Resorcin u. W.-Phenol-Hydrochinon bei 0° u. 10°. Die minimalen Konz. der Diphenole, die erforderlich sind, um die krit. Temp. der Phenol-W.-Gemische bis zu dieser Temp. herabzudrücken, betragen für Brenzcatechin 8,97% bei 0° u. 8,11% bei 10°, für Resorcin 7,5% bei 0° u. 6,59% bei 10°, für Hydrochinon 11,50% bei 0° u. 10,074% bei 10°. Ferner werden die Löslichkeitskurven von Phenol in den Resorcin-W.-Gemischen u. die Kurven für die Lösungstemp. von Phenol-W.-Gemischen konstanter Zus. durch steigende Mengen Resorcin angegeben u. daraus im Raum die

Fläche der krit. Temp. für das System W.-Phenol-Resorcin konstruiert. (Gazz. chim. ital. 52. II. 61—74. August [April] 1922. Rom.) OHLE.

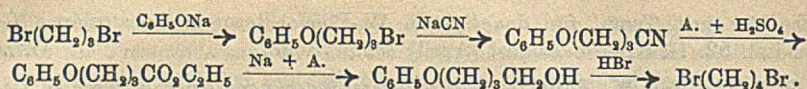
P. Leone und M. Benelli, *Löslichkeitsveränderungen eines Körpers in Gegenwart eines anderen*. II. Wasser-Epichlorhydrin-Essigsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen die Löslichkeitskurven von W. in Epichlorhydrin u. umgekehrt für sich u. in Ggw. von 14,93%, 30,49% u. 50% Eg. bis zu einer Temp. von 80°. Nur im letzten Falle erhält man eine geschlossene Kurve, u. die krit. Temp. liegt in diesem System bei 60°. — Ferner wurden die Lösungstemp. von Mischungen aus W. u. Epichlorhydrin in konstantem Mengenverhältnis bei steigenden Konz. an Eg. gemessen. Die erhaltenen Kurven stellen gerade Linien dar. Schließlich wurden die Isothermen des ternären Systems bei 0° u. 10° ermittelt. Da der Verteilungskoeffizient der Eg. zwischen W. u. Epichlorhydrin nicht = 1 ist, so liegt der krit. Punkt der Isotherme nicht in ihrem Maximum. Der Verteilungskoeffizient hängt sehr von der absol. Menge der zugesetzten Essigsäure ab u. fällt von 3,22 (für kleine Dosen) gegen 1 ab. Im krit. Punkt (bei 10°) enthält das Gemisch ca. 26% Essigsäure. Aus den so gewonnenen Daten wird die Fläche der krit. Punkte im Raum (als Bezugskörper gerades Prisma mit gleichseitigem Dreieck als Grundfläche) dargestellt. (Gazz. chim. ital. 52. II. 75—86. August [Mai] 1922. Rom.) OHLE.

James B. Conant und Harold B. Cutler, *Katalytische Hydrierung und das Potential der Wasserstoffelektrode*. Bei umkehrbaren Reduktionsvorgängen kann das Gleichgewicht elektrochem. zum Ausdruck gebracht werden, wenn das Oxydations-Reduktionspotential des Reduktionsmittels einerseits, der organ. Substanz andererseits bestimmt wird. Dasselbe gilt für die katalyt. Hydrierung von Substanzen, deren Red. umkehrbar ist, da das H-Elektrodenpotential jederzeit gemessen werden kann. Es erhebt sich die Frage, ob die nicht umkehrbare katalyt. Hydrierung in gleicher Weise formuliert werden kann. Qualitativ hängt die Möglichkeit, eine bestimmte nicht umkehrbare Red. auszuführen, zweifellos von dem Potential des Reduktionsmittels ab. Maleinsäure wird von CrCl₃ leicht zu Bernsteinsäure, von Na₂S₂O₄ oder TiCl₃ nicht reduziert, Dibenzoyläthylen wird dagegen von jedem der drei Mittel zu Dibenzoyläthan reduziert. Wir können voraussagen, daß ein Mittel von etwa dem gleichen Potential wie Na₂S₂O₄ wohl das Diketon, aber nicht die Säure, daß jedoch ein Mittel von einem ähnlichen Potential wie CrCl₃ beide Verbb. reduzieren wird. Derartig einfache Schlußfolgerungen gelten jedoch nicht für die katalyt. Hydrierung, wie Vff. am Beispiel der β,β-Dimethylacrylsäure zeigen. Diese kann glatt katalyt. zu Isovaleriansäure hydriert, jedoch nicht von CrCl₃ reduziert werden, obwohl das Potential des letzteren um 0,3 Volt stärker ist als das des katalyt. H₂. Es scheint also, als ob nichtumkehrbare, katalyt. Hydrierungen nicht so wie umkehrbare elektrochem. ausgedrückt werden können. — Vff. teilen infolge dieser Beobachtungen die Reduktionsvorgänge in zwei Klassen, in die „Reduktion“, bei der Elektronen u. H-Ionen (1.), u. die „Hydrierung“, bei der nur H-Atome addiert werden (2.):



Zur 1. Klasse gehören die Redd. in der anorgan. Chem. u. z. B. gewisse Stufen der Red. von Nitroverbb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2651—54. Nov. [22/8.] 1922. Cambridge.) LINDENBAUM.

C. S. Marvel und A. L. Tanenbaum, *Über die Darstellung von 1,4-Dihalogenderivaten des Butans*. Das Verf. von v. BRAUN u. BESCHKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4119; C. 1907. I. 276) für die Darst. von Tetramethylenbromid ist umständlich. Vff. haben eine einfachere Methode ausgearbeitet, deren einzelne Stufen folgendes Schema wiedergibt:

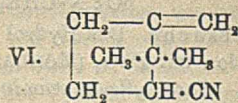
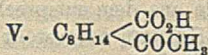
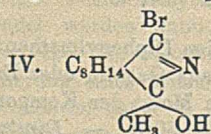
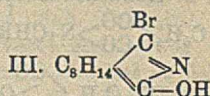
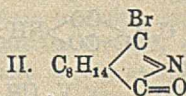
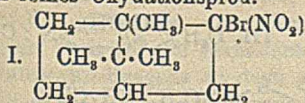


Am schwierigsten ist die Red. des Phenoxybuttersäureesters. Vf. konnten das Verf. von LEVENE u. ALLEN bezw. CRETCHER (Journ. Biol. Chem. 27. 435. 443. 33. 509; C. 1917. I. 851. 1919. I. 12) etwas verbessern, besonders durch Benutzung von absol. trockenem A., u. haben es auch bei einigen anderen Estern u. Nitrilen erprobt.

Versuche. *Phenoxypropylbromid*. Aus Phenol, überschüssigem Trimethylenbromid u. sd. wss. NaOH. Das Rohprod. wird durch Vakuumdest. gereinigt. Ausbeute 84–85%. Kp.₃₀ 136–142°, F. 7–8°. Nebenher entsteht etwas Diphenoxypropan. — *Phenoxypropylcyanid*. Aus dem vorigen mit NaCN in verd. A. Ausbeute 90–96%. Kp.₂₃ 162–166°, F. 41–42°. — *Phenoxybuttersäureäthylester*. Aus dem vorigen mit sd. alkoh. H₂SO₄. Ausbeute 75–80%. Kp.₂₅ 160–165° (vgl. POWELL u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 652; C. 1920. III. 83). — *Phenoxybutylalkohol*, C₁₀H₁₄O₂. Aus dem vorigen durch Red. mit Na u. A. (LEVENE u. ALLEN). Der A. wird erst mit CaO, dann mit Na getrocknet. Das Na wird unter Toluol geschmolzen u. durch langsames Erkalten unter Rühren in feinste Verteilung gebracht, dann werden ohne Entfernung des Toluols die anderen Materialien zugefügt. Für guten Rückfluß u. Ausschluß von Feuchtigkeit ist zu sorgen. Ausbeute 62–68%. Kp.₁₉ 162–164°, n_D²⁷ = 1,520 (vgl. ALBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 548; C. 1909. I. 859). — *p-Nitrobenzoesäurephenoxybutylester*, C₁₇H₁₇O₅N. Aus dem vorigen u. p-Nitrobenzoylchlorid. F. 91° aus A. — *n-Octylalkohol*. Ebenso aus Caprylsäureäthylester. Ausbeute 67–75%, Kp.₁₆ 103 bis 105°. — *Laurylalkohol*. Aus Laurinsäureäthylester. Ausbeute 65–70%. Kp.₁₅ 143–146° (vgl. LEVENE u. ALLEN). — *Myristylalkohol*. Aus Myristinsäureäthylester. Ausbeute 63–75%. Kp.₂₀ 170–173°, F. 39–39,5°. — *Phenoxybutylamin*. Aus Phenoxypropylcyanid. Ausbeute 80–87%. Kp.₁₇ 146–148°. — *Phenoxybutylbromid*, C₁₀H₁₃OBr, u. *Tetramethylenbromid*. Das Gemisch beider entsteht aus Phenoxybutylalkohol durch 8-std. Kochen mit HBr, D. 1,48, u. etwas konz. H₂SO₄. Trennung durch Vakuumdest. Tetramethylenbromid, Kp.₁₈ 81–85°, Ausbeute 40–43%. Phenoxybutylbromid, Kp.₁₈ 153–156°, F. 41° aus A., Ausbeute 38–40%. Letzteres kann durch längeres Kochen mit HBr, D. 1,48, zum Teil in ersteres übergeführt werden. Für sich allein entsteht es aus Phenoxybutylalkohol u. PBr₃ mit 70% Ausbeute. — In gleicher Weise erhält man mit HJ, D. 1,70, 26%, *Tetramethylenjodid*, Kp.₂₈ 147–152°, u. 67% *Phenoxybutyljodid*, Kp.₁₉ 165–172°, F. 42–42,5°. Letzteres kann durch längeres Kochen mit HJ, D. 1,70, mit guter Ausbeute in ersteres übergeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2645–50. Nov. [17/8.] 1922. Urbana [Illinois].) LINDENBAUM.

P. M. Ginnings und W. A. Noyes, *Untersuchung des Bromnitrocamphans*. Die Konst. des von FORSTER entdeckten u. in zahlreichen Arbeiten untersuchten *Bromnitrocamphans* (I.) u. seines *Anhydrids* (II.) steht insofern nicht fest, als einerseits aus I. nicht die erwarteten Oxydationsprodd. erhalten, andererseits in II. nicht die CO-Gruppe nachgewiesen werden konnte. Vf. haben bei erneuten Oxydationsvers. Campher, Camphersäure u. Camphoronsäure isolieren können, woraus hervorgeht, daß Br u. NO₂ auf der —CO-CH₂—Seite des Campher-moleküls stehen. Weiter haben sie II. mit CH₃MgJ übergeführt in IV., womit die CO-Gruppe erwiesen ist. IV. läßt sich aufspalten zur *Acetocamphenylcarbon-säure* (V.), ident. mit der Säure von WINZER (LIEBIGS Ann. 257. 311). Die von FORSTER angenommenen Formeln werden durch diese Resultate gestützt, auch die leichte Überführung von II. in das infra-Campholenitril (VI.) erscheint nun einigermaßen verständlich. Der isomeren von FORSTER erhaltenen Form des An-

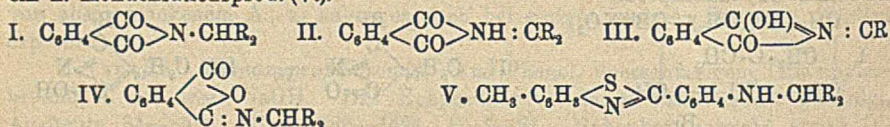
hydrids, die eine OH-Gruppe enthält, würde die Enolformel III. zukommen. — Die etwas ungewöhnliche B. von I. aus Campheroxim u. KBrO besteht in gleichzeitiger Oxydation u. Bromierung, zwei Phasen lassen sich jedoch nicht nachweisen, der Verbrauch des KBrO ist ein stetiger. Das von FORSTER beobachtete grüne Nebenprod. ist nicht ein Hydrat von I., sondern Oxynitrosocamphan, also ein reines Oxydationsprod.



Versuche. Zur Darst. des *Bromnitrosocamphans* (I.) hat Vf. auf 100 g Campheroxim 600 g Br₂ u. 600 g KOH benutzt, wobei nur sehr wenig grünes Nebenprod. auftritt. — Zur Oxydation werden 25 g I. mit 200 ccm W. u. 300 ccm konz. HNO₃ eine Woche gekocht, die Camphorsäure als Ba-Salz, die Camphersäure als Anhydrid isoliert. Bei kürzerer Dauer der Rk. tritt auch Campher auf. — *Bromnitrosocamphananhydrid* (II.) wird abweichend von FORSTER durch Eintropfen einer Lsg. von I. in PAe. in eine ebensolche von konz. H₂SO₄ bei -10 bis -5° u. Gießen auf Eis dargestellt. — *Methylbromnitrosocamphananhydrid*, C₁₁H₁₈ONBr (IV.). Aus II. u. CH₃MgJ. Platten aus Ä., F. 117–118°, l. in Ä., A., unl. in W., verd. Säuren u. Alkali. *Benzoylverb.*, C₁₈H₂₂O₂NBr. Krystalle aus verd. A., sternförmige Nadeln aus Ä., F. 113–114°. — *Acetocamphenylcarbonsäure* (V.). Aus IV. mit sd. alkoh. NaOH in kleiner Menge. Gelbliche Krusten, F. 67–70°, gibt die CHJ₃-Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2567–73. Nov. [2/6.] 1922. Urbana [Illinois]) LB.

Marston Taylor Bogert und A. Ruderman, *Über einige Kondensationsreaktionen mit p,p'-Bisdimethylaminobenzhydrol (Michlers Hydrol)*. Da sich die Imidgruppe in den Imiden zweibas. Säuren vielfach wie eine reaktionsfähige CH₂-Gruppe verhält, war es von Interesse, das Verh. solcher Imide gegen MICHLERS Hydrol, das ein typ. Reagens auf bewegliche H-Atome ist, kennen zu lernen. Aus den zahlreichen Arbeiten von MÖHLAU u. Mitarbeitern geht hervor, daß sich das Hydrol zwar allgemein mit primären u. sekundären arom. Aminen, nicht aber mit Säureamiden zu Leukauraminen kondensiert, u. zwar in alkoh. Lsg. In konz. H₂SO₄ werden jedoch nach KEEN (D. R. P. 27032) u. NOELTING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3127ff.) nicht Leukauramine, sondern Triphenylmethanderivv. gebildet. Vf. haben mit Phthalimid zwei isomere Formen desselben Prod. erhalten, in A. eine grünlichgelbe stabile, in H₂SO₄ eine farblose labile Form, die sich leicht in erstere umwandelt. Da die Verb. durch Hydrolyse in Phthalsäure u. Leukauramin zerfällt, so ist sie ein *Phthalylleukauramin*. Vf. erörtern die Formeln I.–IV., in denen R = -C₆H₄-N(CH₃)₂, ohne eine bestimmte Entscheidung zu treffen. Succinimid verhält sich wie Phthalimid, das Reaktionsprod. wurde nur in einer Form erhalten. Von Derivv. des Phthalimids reagiert die 4-Nitroverb. nicht, während die 3-Amino-verb. sogar zwei Hydroreste aufnimmt, je einen mit der NH- u. NH₂-Gruppe. — Phthalid kondensiert sich in alkoh. Lsg. nicht mit dem Hydrol, beim Zusammenschmelzen der Komponenten werden jedoch beide H-Atome der CH₂-Gruppe substituiert. Auffallenderweise erweist sich Phthalimidin als indifferent, obwohl es eine NH- u. CH₂-Gruppe enthält. — Saccharin gibt kein Kondensationsprod. mit dem Hydrol, sondern in verd. alkoh. Lsg. eine tiefblaue Färbung, wahrscheinlich auf Salzbildung beruhend, eine empfindliche Rk. auf beide Komponenten. — Während

nach MÖHLAU u. KLOPFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2146; C. 99. II. 649) p-Chinone mit dem Hydrol reagieren, sind Anthrachinon, Alizarin, α - u. β -Aminoanthrachinon unwirksam. Dasselbe ist mit Thioharnstoff u. Benzoylharnstoff der Fall, obwohl sich Harnstoff mit 2 Mol. Hydrol verbindet (vgl. MÖHLAU u. HEINZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 359; C. 1902. I. 587). — Dehydrothio-p-toluidin liefert ein n. Kondensationsprod. (V).



Versuche. Das Hydrol wurde aus dem entsprechenden Diphenylmethan durch Oxydation mit PbO_2 (MÖHLAU u. HEINZE) dargestellt u. aus Gasolin oder Bzl. gereinigt. *Succinylleukauramin*, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3$. Aus gleichen Moll. der Komponenten in sd. A. Nadeln aus A., F. 151° (korr.). Ausbeute ca. 50%. — *Dinitroverb.*, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_6$. Durch vorsichtigen Zusatz von 4 Mol. NaNO_2 zur Lsg. der vorigen Verb. in HCl. Gelbbraunes Pulver aus A., F. $94-96^\circ$ (Zers.). Ausbeute ca. 90%. — *p,p'*-Bisdimethylaminobenzhydrysuccinaminsäure, $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_3$. Aus dem Leukauramin mit h. 10% ig. KOH u. Neutralisieren der verd. Lsg. Nadeln aus sehr verd. A., F. 170° . — *Phthalylleukauramin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ (I.—IV.). Darst. analog. Ausbeute 80%. Grünlichgelbe Prismen u. Blättchen, F. $186,7^\circ$ (korr.), l. in k. Aceton, sd. A., Essigäther, CS_2 , Bzl., wl. in Ä., Lg. HCl fällt aus der äth. Lsg. erst einen grünlichen, dann farblosen Nd. — Durch Kondensation der Komponenten in konz. H_2SO_4 bei 100° wird beim Neutralisieren mit Alkali in geringer Ausbeute ein farbloses Prod. erhalten, das leichter l. ist als das obige. Aus der alkoh. Lsg. scheiden sich allmählich die grünlichgelben Krystalle der stabilen Form aus. Diese bilden sich auch langsam aus der trockenen Substanz bei Zimmertemp., schneller durch Erwärmen. Die farblose Form schm. bei 90° u. wird dann unter Übergang in die stabile Form wieder fest. — *Phthalylleukauramincarbinol*, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$ [C(OH) statt CH in I.]. Durch Oxydation von I. in verd. HCl u. etwas Essigsäure mit PbO_2 . Ausbeute 60%. Krystalle aus A. oder Aceton, F. 176° (korr.), l. in Chlf., wl. in Ä. — *Dinitrophenalylleukauramin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_5$. Darst. wie oben. Gelblichbraune Substanz aus A. oder Eg., F. 104° (Zers.). Ausbeute 90%. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosork. Wird nicht durch Nitrieren von I. mit HNO_3 in H_2SO_4 erhalten. — *p,p'*-Bisdimethylaminobenzhydrylphthalaminsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$. Darst. wie oben. Nadeln aus A., F. $163,8^\circ$ (korr.) (Zers.), ll. in A., CH_3OH , Chlf., Aceton swl. in CCl_4 , Gasolin. Ausbeute 90%. Wird von h. verd. HCl gespalten in Phthal säure u. Leukauramin, wie übrigens auch I. direkt. Durch Oxydation mit PbO_2 liefert die Säure das entsprechende Carbinol, $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_3$. Bräunliches Prod. aus verd. Aceton, F. 187° (korr.), l. in A. Ausbeute 75%. — *Didimethylaminobenzhydrylphthalid*, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$. Aus 1 Mol. Phthalid u. 2 Moll. Hydrol mit einigen Tropfen Eg. bei 100° . Rötlichbraune Krystalle aus Xylol + Gasolin, F. 201° (korr.), meist wl. Ausbeute 10%. Löst sich in Säuren mit roter Farbe u. wird durch Alkali zunächst fast farblos ausgefällt. — *3-Leukauraminylphthalylleukauramin*, $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{N}_5$. Aus 1 Mol. 3-Aminophthalimid u. 2 Moll. Hydrol. Grünlichgelbe Platten aus Aceton, F. $219-220^\circ$ (korr.), ll. in Bzl., wl. in PAc. — *p,p'*-Bisdimethylaminobenzhydridehydrothio-p-toluidin, $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}$ (V.). Aus gleichen Moll. der Komponenten. Mkr. gelbes Prod. aus Bzl., mit Aceton gewaschen, F. $190-191^\circ$ (korr.), zl. in A., Bzl., wl. in Aceton, Ä. Ausbeute 75%. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2612—21. Nov. [3/8.] 1922. New York.)

LINDENBAUM.

Henry Gilman und Rachel E. Hoyle, *Eine neue Methode für die Einführung einer Athylgruppe. Über die Reaktion zwischen Organomagnesiumhalogeniden und*

Diäthylsulfat. Vff. suchten nach einem Mittel, um bei Verbb., die in verschiedener Weise mit GRIGNARD-Reagentien zusammentreten können, den Angriffspunkt der MgX-Gruppe (X = Halogen) zu bestimmen, u. verfielen auf die Dialkylsulfate. Sie haben daher zunächst die Wechselwrkg. zwischen GRIGNARD-Verbb. u. Diäthylsulfat untersucht u. festgestellt, daß dieselbe ganz allgemein der Gleichung entspricht: $RMgX + (C_2H_5)_2SO_4 = RC_2H_5 + C_2H_5(MgX)SO_4$. Unter R ist nicht nur ein KW-stoffrest zu verstehen, sondern irgendein organ. Rest, d. h. $(C_2H_5)_2SO_4$ reagiert auch auf die sekundären GRIGNARD-Prodd., wie sie durch Anlagerung von GRIGNARD-Reagens an dazu geeignete Verbb. gebildet werden. Man hat es daher mit einer neuen Äthylierungsmethode zu tun, die besonders da mit Vorteil angewendet werden kann, wo die bekannten Verff. Schwierigkeiten machen. Der Umweg über die GRIGNARD-Verb. kann z. B. schon von Vorteil sein, um bei der Äthylierung eines primären Amins die B. der tertiären Stufe zu umgehen.

Prakt. ist dafür zu sorgen, daß sämtliche Stufen des Verf. in demselben Gefäß ausgeführt werden können; man arbeitet daher in einem Kolben, der mit einem Rührer mit Hg-Dichtung, Kühler u. Tropftrichter versehen ist. Zuerst wird die GRIGNARD-Lsg. hergestellt, dann eine äth. Lsg. der Substanz, die mit jener reagieren soll, zugefügt, weiterhin eine äth. Lsg. von $(C_2H_5)_2SO_4$; schließlich wird mit verd. HCl oder NH_4Cl -Lsg. zers. Zur Anwendung gelangen in der Regel äquimolekulare Mengen. — Vff. führen eine Anzahl Beispiele an: *Brombenzol*, *p-Bromtoluol*, *Benzylchlorid*, *α-Bromnaphthalin*, *Butylbromid* u. *Bromcyclohexan* geben die entsprechenden äthylierten KW-stoffe mit Ausbeuten zwischen 33 u. 100°. — *p-Bromanisol* liefert 89,4% *p-Äthylanisol*, *Phenylacetylen* 70,3% *Äthylphenylacetylen*. In bezug auf letzteres ist zu bemerken, daß aus unbekanntem Gründen C_2H_5MgBr viel besser als CH_3MgJ oder C_6H_5MgJ geeignet ist, um das saure H-Atom in Acetylderivv. durch die Gruppe MgX zu ersetzen. — Das Reaktionsprod. aus *Benzaldehyd* u. C_2H_5MgBr gibt 35,7% *Benzhydryläthyläther*, das entsprechende aus *Benzophenon* 92,3% *Triphenylcarbinol* u. nur eine kleine Menge seines Äthyläthers. — Das Prod. $C_6H_5COOMgJ$ (aus C_6H_5MgJ u. CO_2) liefert 17,3% *Benzoessäureäthylester*. — *N-Äthyl-N-phenylbenzhydrylamin*, $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3CHN(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus dem Reaktionsprod. von Benzalanilin mit C_2H_5MgBr . Die Mischung wird mit NH_3 u. NH_4Cl zers. Dickeres Öl, Kp_5 191°, D_4^{25} 1,06, $n_D^{25} = 1,597$. Um die Konst. sicher zu stellen, haben Vff. zunächst aus Benzalanilin u. C_2H_5MgBr das C-Phenylbenzylanilin, $C_6H_5NHCH(C_6H_5)_2$, nach BUSCH u. RINCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2691. 38. 1761; C. 1904. II. 519. 1905. I. 1598) dargestellt. Kp_5 165°. Dessen Chlorhydrat, F. 199°, liefert mit $(C_2H_5)_2SO_4$ (110–120°, 6 Stdn.) ein Äthylderiv., ident. mit obiger Base. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2621–26. Nov. [5/8.] 1922. Ames [Jowa].)

LINDENBAUM.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Über einige Triphenylmethanfarbstoffe*. Im Verlauf ihrer Unters. über die baktericide Wrkg. von Farbstoffen haben Vff. eine Reihe von neuen Leukoverbb. u. Farbstoffen der Malachitgrünreihe in reiner Form dargestellt, bezw. neue Beobachtungen an bekannten Gliedern derselben gemacht.

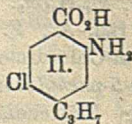
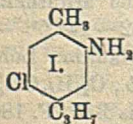
Derivv. des Leukomalachitgrüns. *m-Acetaminoverb.*, $C_{25}H_{29}ON_3$. Durch Acetylierung der NH_2 -Verb. Grünliche Rhomben aus 85%ig. A., F. 154,5–155,5°. — *m-Uraminoverb.*, $C_{24}H_{23}ON_4$. Aus der NH_2 -Verb. mit KNCO in Essigsäure. Nadeln aus A., F. 194–196°. — *p-Diäthylaminoverb.*, $C_{27}H_{35}N_3$. Aus MICHLERS Hydrol u. Diäthylanilin. Cremefarbene Nadeln aus Bzl.-A., F. 142–144,5°. — *o-Chlor-p-dimethylaminoverb.*, $C_{25}H_{30}N_2Cl$. Ebenso mit m-Chlordimethylanilin. Lohfarbene Nadeln aus Toluol-Lg., F. 170–171,5°. — *2-Oxy-5-phenylazoverb.*, $C_{25}H_{30}ON_4$. Aus der o-Oxyverb. u. diazotiertem Anilin in alkal. Lsg. Plättchen aus Bzl., F. 186 bis 187°. Gibt keinen kristallisierten Farbstoff. — *2-Oxy-5-p-methoxyphenylazoverb.*,

$C_{30}H_{32}O_2N_4$. Ebenso mit diazotiertem *p*-Anisidin. Ockerfarbene Prismen aus Bzl., F. 187—188°. Gibt keinen kristallisierten Farbstoff.

Derivv. des Malachitgrüns. Die Zersetzungstemp. gelten für die wasserfreien Verb. — *Nitrat*, $C_{23}H_{25}O_3N_3$, H_2O . Olivfarbene Plättchen, Zers. bei 130 bis 135°. Carbinol Krystalle. Mit H_2SO_4 orange. — *p-Methylverb.*, *Chlorid*, $C_9H_{17}N_2Cl$, $4H_2O$. Blaugüne Blättchen, Zers. bei 160°. Carbinol Nadeln. Mit H_2SO_4 orange. — *o-Chlorverb.*, *Chlorid*, $C_{28}H_{34}N_2Cl_2$. Fäden, Zers. bei 170°. Carbinol Oktaeder. Mit H_2SO_4 orange. — *p-Chlorverb.*, *Nitrat*, $C_{22}H_{24}O_3N_2Cl$, $3\frac{1}{2}H_2O$. Haarfeine goldglänzende Nadeln, Zers. bei 120—175°. Carbinol Krystalle. Mit H_2SO_4 hellorange. — *p-Nitroverb.*, *Chlorid*, $C_{22}H_{24}O_2N_2Cl$, $5\frac{1}{2}H_2O$. Purpurfarbene Nadeln, Zers. bei 150—155°. Carbinol Plättchen. Mit H_2SO_4 hellorange. — *p-Acetylmethylaminoverb.*, *Nitrat*, $C_{26}H_{30}O_4N_4$, H_2O . Grüne metallglänzende Nadeln, Zers. bei 193—196°. Carbinol Prismen. Mit H_2SO_4 orange. — α -*Chlor-p-dimethylaminoverb.*, *Chlorid*, $C_{36}H_{39}N_3Cl_2$, $3\frac{1}{2}H_2O$. Olivfarbene Nadeln, Zers. bei 185—190°. Carbinol Rhomben. Mit H_2SO_4 hellorange. — *m-Uraminoverb.*, *Nitrat*, $C_{24}H_{27}O_4N_5$, $4H_2O$. Olivgrüne Nadeln, Zers. bei 185°. Carbinol Plättchen. Mit H_2SO_4 hellorange. — *o-Oxyverb.*, *Chlorid*, $C_{22}H_{25}ON_2Cl$. Bronzeglänzende Plättchen, Zers. bei 195°. Carbinol Rhomben. Mit H_2SO_4 trübe grünblau. — *p-Oxyverb.*, *Chlorid*, $C_{23}H_{25}ON_2Cl$. Haarfeine Nadeln, Zers. bei 185—190°. Carbinol rötliche Nadeln. Mit H_2SO_4 gelblichorange. — *o-Methoxyverb.*, *Nitrat*, $C_{24}H_{27}O_4N_3$, H_2O . Bronzefarbene Nadeln. Carbinol Blättchen. Mit H_2SO_4 olivbraun. — *m-Methoxyverb.*, *Carbinol*, $C_{24}H_{28}O_3N_2$. Hexagonale Platten, Zers. bei 147—149,5°. Mit H_2SO_4 braun mit olivfarbenem Reflex. — *p-Methoxyverb.*, *Chlorid*, $C_{24}H_{27}ON_2Cl$. Blaue Blättchen, Zers. bei 125—140°. Carbinol Nadeln. Mit H_2SO_4 orange. — *o-Äthoxyverb.*, *Carbinol*, $C_{25}H_{30}O_3N_2$. Nadeln, Zers. bei 178—180°. Mit H_2SO_4 blau. — *p-Äthoxyverb.*, *Chlorid*, $C_{25}H_{29}ON_2Cl$. Nadeln u. Blättchen, Zers. bei 150°. Carbinol Rhomben. Mit H_2SO_4 orange. — *3,4-Methylenedioxyverb.*, *Chlorid*, $C_{24}H_{25}O_3N_2Cl$, $4H_2O$. Haarfeine, bronzeglänzende Nadeln, Zers. bei 155—160°. Carbinol mkr. Krystalle. Mit H_2SO_4 weinrot. — *o-Oxyessigsäureverb.*, *Ätheranhydrid*, $C_{25}H_{26}O_5N_2$. Grasgrüne Plättchen, Zers. bei 170—175°. Mit H_2SO_4 weinrot mit olivfarbenem Reflex. — *Malachitgrünfarbstoff aus Furfurol*, *Nitrat*, $C_{21}H_{23}O_3N_2$, $5H_2O$. Haarfeine olivgrüne, bronzeglänzende Nadeln, Zers. bei 190°. Mit H_2SO_4 braunpurpurfarben. — *Brillantgrün*, *Nitrat*, $C_{27}H_{33}O_3N_3$, H_2O . Messingfarbene Aggregate, Zers. bei 140—210°. Mit H_2SO_4 orangebraun. (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2626—28. Nov. [5/8.] 1922. New York.)

LINDENBAUM.

Alvin S. Wheeler und I. V. Giles, *Studien über das p-Cymol*. IV. *Über die Chlorierung von 2-Amino-p-cymol*. (III. vgl. WHEELER u. SMITHEY, Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2611; C. 1922. III. 356.) Vf. haben in das 2-Amino-p-cymol ein Cl-Atom eingeführt. Die neue Verb. (I.) ist diazotierbar, die NH_2 -Gruppe wurde durch OH u. CO_2H ersetzt. Ferner wurde eine Anzahl Azofarbstoffe mit Phenolen u. Phenolsulfosäuren dargestellt, die sulfierten färben direkt in schwach essigsaurer Lsg., die übrigen sind Entwicklungsfarbstoffe. Alle Färbungen zeigen hohen Glanz infolge der Ggw. des Cl-Atoms, wie ein Vergleich mit den Farbstoffen aus 2-Amino-p-cymol beweist. — Die Konst. der neuen Verb. wurde wie folgt bestimmt. Daß das Cl-Atom nicht in einer der Seitenketten steht, geht aus dem völlig arom. Charakter der Base hervor. Durch Oxydation ihrer Acetylverb. wird eine *Acetaminochlorcuminsäure* u. aus dieser eine *Aminochlorcuminsäure* (II.) erhalten. Daß das Cl-Atom in *o*-Stellung zur C_3H_7 -Gruppe steht, geht schon aus den umfassenden Beobachtungen von REMSEN u. anderen hervor, nach denen ein negativer Substituent in *o*-Stellung zu einer Alkylgruppe diese vor Oxydation



schützt. Um jede Unsicherheit zu beseitigen, haben Vff. die neue Base über das Dichloreymol in die bekannte *2,5-Dichlorterephthalsäure* (vgl. BOCCHI, Gazz. chim. ital. 26. II. 406) u. ihren Dimethylester (vgl. LEVY, ANDREOCCI u. CURCHOD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1960. 22. 2111) übergeführt.

Versuche. *2-Acetamino-5-chlor-p-cymol*, $C_{11}H_{10}ONCl$. Acetamino-p-cymol wird unter Wasserkühlung in CCl_4 -Lsg. chloriert. Nadeln aus A., F. 109–111°. Ausbeute 80%. — *2-Amino-5-chlor-p-cymolchlorhydrat*, $C_{10}H_{11}NCl$, HCl. Durch Verseifen der Acetylverb. mit verd. NaOH u. Dampfdest. wird die Base als rötliche, in W. wl., wie Anilin riechende Fl. erhalten, welche zwischen 240 u. 250° sd. Besser wird mit sd. verd. HCl verseift. Das Chlorhydrat bildet Platten, welche bei 206° dunkel werden u. sich bei 228° zers. — Sulfat, $(C_{10}H_{11}NCl)_2H_2SO_4$, Nadeln aus verd. H_2SO_4 , F. 139°, nicht ganz einheitlich. Aus stärkerer H_2SO_4 wurde ein Salz mit Krystallwasser von F. 179° erhalten. — *2-Benzamino-5-chlor-p-cymol*, $C_{17}H_{18}ONCl$. Mit Benzoylchlorid in sd. Bzl. Nadeln aus A., F. 137,5°. — *2-Oxy-5-chlor-p-cymol*, $C_{10}H_{11}OCl$. Die Base wird in schwefelsaurer Lsg. diazotiert, auf dem Wasserbad zers. u. mit Dampf dest. Viscose Fl., Kp.₅₅ 158°. — *2-Methyl-4-chlor-5-isopropylbenzoesäure*, $C_{11}H_{13}O_2Cl$. Die Base wird nach SANDMEYER in das Nitril übergeführt, dieses im Vakuum dest. u. mit 50%ig. H_2SO_4 hydrolysiert. Nadeln aus A., F. 125°. — *2,2'-Diazamino-5,5'-dichlor-p-cymol*, $C_{20}H_{23}N_2Cl_2 = (C_{10}H_{11}Cl)_2N_2H$. Das Chlorhydrat wird mit $\frac{1}{2}$ Mol. $NaNO_2$ diazotiert u. mit Na-Acetat versetzt. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 135–137°, wl. in A.

4-(5-Chlorcarvacrylazo)-phenol, $C_{20}H_{23}ON_2Cl_2 = (C_{10}H_{11}Cl \cdot N_2)_2C_6H_5OH$. Mit Phenol wird nur eine Disazoverb. erhalten. Gelbliche bronzeglänzende Nadeln aus Eg., F. ca. 196°. Die Schmelze wie die essigsäure Lsg. sind tiefrot, die Lsg. in H_2SO_4 rosenrot. Wolle wird kapuzinergelb, Seide cadmiumgelb gefärbt, licht- u. waschecht. — *4-(5-Chlorcarvacrylazo)-resorcin*, $C_{18}H_{17}O_2N_2Cl$. Bronzefarbene Nadeln aus Lg., F. 188° (Zers.). Die Lsg. in H_2SO_4 ist carminrot. Wolle wird brasilrot, Seide maroccorot gefärbt. — *4-(5-Chlorcarvacrylazo)-salicylsäure*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$. Wird über das dunkelorange rote Na-Salz erhalten. Mkr. braune Nadeln aus Lg., F. 165°. Die Lsg. in H_2SO_4 ist scharlach. Wolle wird marsorange gefärbt. — *4-(5-Chlorcarvacrylazo)-1-naphthol*, $C_{20}H_{19}ON_2Cl$. Mkr. braune Nadeln aus A. oder Lg., F. 128° (Zers.), zl. in Eg. mit roter Farbe. Die Lsg. in H_2SO_4 ist dunkel nigrosinviolett. Wolle wird weinbraun gefärbt. — *1-(5-Chlorcarvacrylazo)-2-naphthol*, $C_{20}H_{19}ON_2Cl$. Rote hexagonale Platten aus A., F. 163°, l. in W., verd. Alkali, verd. H_2SO_4 , wl. in A. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist intensiv violett. Wolle u. Seide werden scharlach gefärbt. — *4-(5-Chlorcarvacrylazo)-1-naphthol-2-sulfosäure* (Na-Salz), $C_{20}H_{17}O_4 \cdot N_2ClSN_2$. Das Na-Salz bildet sienafarbige prismat. Platten. Die Lsg. in H_2SO_4 ist kirschrot. Wolle wird siena, Seide englischrot gefärbt. Die freie Säure wird nur als nicht krystallin. bröcklige M. erhalten. — *2-(5-Chlorcarvacrylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure*, $C_{20}H_{19}O_4N_2ClS$. Reinigung über das Na-Salz. Scharlachrotes Prod., F. 246° (Zers.). Die Lsg. in H_2SO_4 ist carminrot. Wolle u. Seide werden glänzend scharlachrot gefärbt. — *1-(5-Chlorcarvacrylazo)-2-naphthol-7-sulfosäure*, $C_{20}H_{19}O_4N_2ClS$. Nopalrote Krystalle aus A., F. 228° (Zers.). Die Lsg. in H_2SO_4 ist granatapfelfarbig. Wolle u. Seide werden scharlachrot gefärbt.

2-Acetamino-4-isopropyl-5-chlorbenzoesäure, $C_{15}H_{14}O_3NCl$. Acetaminochloreymol wird mit $KMnO_4$ in Ggw. von $MgSO_4$ oxydiert (80°, 2 Stdn.). Nadeln aus verd. A., F. 207–209°. — *2-Amino-4-isopropyl-5-chlorbenzoesäure* (*2-Amino-5-chlorcuminsäure*), $C_{10}H_{13}O_2NCl$ (II). Aus der vorigen Verb. mit sd. verd. HCl. Graugelbe Nadeln aus A., F. 159°. Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}O_2NCl$, HCl. Platten aus verd. HCl, F. 178°. — *2,5-Dichlorterephthalsäure*, $C_8H_4O_4Cl_2$. Aminochloreymol wird nach SANDMEYER in Dichloreymol übergeführt. Das mit Dampf isolierte Prod. wird mit HNO_3 , D. 1,15, oxydiert (180°, 10 Stdn.). Das Prod. wird aus W. umkrystallisiert u. subli-

miert. F. 305° (BOCCHI). *Dimethylester*, F. 136° (LEVY u. Mitarbeiter). (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2605—12. Nov. [2/8.] 1922. Chapel Hill [North Carolina].) LB.

Robert Kremann, Franz Hemmelmayr d. J. und Heinrich Riemer, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXXVI. Mitteilung. *Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphthaline mit Amin*. (XXXV. vgl. Monatshefte f. Chemie 42. 199; C. 1922. I. 640.) *β-Naphthylamin* u. Dioxynaphthaline. Das Amin bildet mit *1,4-Dioxynaphthalin* eine Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 134°; Eutektica der F.-Kurve bei 125° mit 36% Amin u. bei 96° mit 76% Amin. — Mit *1,5-Dioxynaphthalin* entsteht eine Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 229,5°; Eutektica bei 212° mit 35% Amin u. 107° bei 95% Amin. — Mit *1,6-Dioxynaphthalin* Verb. von 2 Mol. Dioxynaphthalin mit 3 Mol. Naphthylamin vom F. 110,5°; Eutektica bei 92° mit 42% Amin u. bei 96° mit 65% Amin. — Mit *1,8-Dioxynaphthalin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 124°; Eutektica bei 75° mit 38% Amin u. 76° mit 55% Amin. — Mit *2,3-Dioxynaphthylin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 168°; Eutektica bei 145° mit 24% Amin u. bei 106,5° mit 97% Amin. — *2,6-Dioxynaphthalin* Verb. von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Naphthol vom F. 171,5°; Eutektica bei 165° mit 41% Amin u. bei 109 mit 98% Amin. — Mit *2,7-Dioxynaphthylamin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 163°; Eutektica bei 155° mit 36% Amin u. bei 108° mit 98,5% Amin.

α-Naphthylamin u. Dioxynaphthaline. Das Amin gibt mit *1,5-Dioxynaphthalin* keine Verb. Eutektikum bei 44° mit 95% Amin. — Mit *2,6-Dioxynaphthalin* keine Verb. Eutektikum bei 46° u. 98% Amin. — Mit *2,7-Dioxynaphthalin* keine Verb.; Eutektikum bei 35° mit 91% Amin. — Mit *1,4-Dioxynaphthalin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 143°; Eutektica bei 129° mit 39% Amin u. bei 44° mit 94% Amin. — Mit *1,6-Dioxynaphthalin* Verb. von 2 Mol. Naphthol mit 3 Mol. Amin vom F. 84,5°; Eutektica bei 76° mit 53% Amin u. bei 43° mit 92,5% Amin. — Mit *1,8-Dioxynaphthylamin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 76,5°. Eutektica vom F. 74° mit 45% Amin u. bei 41° mit 84% Amin. — Mit *2,3-Dioxynaphthalin* Verb. von 2 Mol. Naphthol mit 3 Mol. Amin vom F. 103°; Eutektica bei 97° mit 54,5% Amin u. bei 35° mit 87% Amin.

p-Phenylendiamin u. Dioxynaphthaline. Dieses Amin gibt mit *1,6-Dioxynaphthalin* eine Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 170°; Eutektica bei 121° mit 15% Amin u. bei 125° mit 95% Amin. — Mit *1,8-Dioxynaphthalin* Verb. von 1 Mol. Amin mit 2 Mol. Naphthol vom F. 118°; Eutektica bei 109° mit 21% Amin u. bei 106° mit 47% Amin. — Mit *2,3-Dioxynaphthalin* Verb. von 1 Mol. Amin mit 2 Mol. Naphthol vom F. 164°; Eutektica bei 141° mit 4% Amin u. bei 118° mit 70% Amin. — Mit *2,6-Dioxynaphthalin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 212°; Eutektica bei 195° mit 10% Amin u. bei 140° mit 95% Amin. — Mit *2,7-Dioxynaphthalin* Verb. von 1 Mol. Amin mit 2 Mol. Naphthol vom F. 180°; Eutektica bei 171° mit 10,5% Amin u. bei 129° mit 81% Amin.

m-Phenylendiamin u. Dioxynaphthaline bilden immer nur Verbb. im Molverhältnis 1:1. Die Verb. diesesamins mit *1,4-Dioxynaphthalin* hat F. 124°; die Lage des 1. Eutektikums ließ sich nicht ermitteln; das 2. liegt bei 55° mit 92,5% Amin. — Mit *1,6-Dioxynaphthalin*: F. 125°. Eutektica bei 87° mit 22% Amin u. bei 49° mit 89% Amin. — Mit *1,8-Dioxynaphthalin*: F. 101°; Eutektica bei 75° mit 32% Amin u. bei 58° mit 92% Amin. — Mit *2,3-Dioxynaphthalin*: F. 149°; Eutektica bei 122° mit 24% Amin u. bei 53° mit 94% Amin. — Mit *2,6-Dioxynaphthalin*: F. 171°; Eutektica bei 125° mit 35% Amin u. bei 61° mit 98% Amin. — Mit *2,7-Dioxynaphthalin*: F. 139°; Eutektica bei 126° mit 33% Amin u. bei 53° mit 98% Amin.

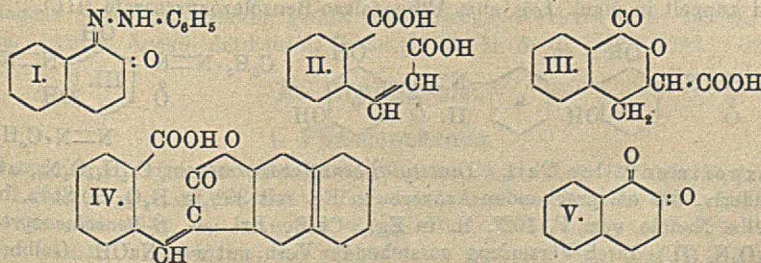
o-Phenylendiamin u. Dioxynaphthaline. Mit allen untersuchten Naphtholen entstehen Verbb., doch konnten beim 1,4- u. 2,3-Dioxynaphthalin die F.-Kurven

nicht vollständig aufgenommen werden, so daß die Zus. der Verbb. nicht zu ermitteln ist. Beim *1,4-Dioxy-naphthalin* liegt das eine beobachtete Eutektikum bei 87° mit 83% Amin, beim *2,3-Dioxy-naphthalin* bei 96° mit 93% Amin. — Mit *1,6-Dioxy-naphthalin* bildet das *o*-Phenylendiamin eine Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 95° ; Eutektica bei 76° mit 32% Amin u. bei 62° mit 61% Amin. — Mit *1,8-Dioxy-naphthalin* Verb. im Molverhältnis 1:1 vom F. 151° . Eutektica bei 117° mit 7% Amin u. bei 93° mit 85% Amin. — Mit *2,6-Dioxy-naphthalin* Verb. von 2 Mol. *Dioxy-naphthalin* mit 3 Mol. Phenylendiamin vom F. 150° ; Eutektica bei 124° mit 30% Amin u. bei 99° mit 92% Amin. — Mit *2,7-Dioxy-naphthalin* Verb. von 2 Mol. Naphthol mit 3 Mol. Amin vom F. 140° . Eutektica bei 101° mit 38% Amin u. bei 96° mit 91% Amin.

Benzamid u. *Dioxy-naphthaline* geben wie vorauszusehen keine Verbb. mit Ausnahme des *2,3-Dioxy-naphthalins*, die auf 1 Mol. desselben 3 Mole des Amids enthält. F. 113° ; Eutektica bei 80° mit 48% Benzamid u. bei 106° mit 75% Amid. Die Eutektica der Gemische von Benzamid mit den anderen *Dioxy-naphthalinen* sind durch folgende Zahlen charakterisiert: Mit *1,4-Dioxy-naphthalin* bei 91° mit 61,5% Benzamid. — Mit *1,5-Dioxy-naphthalin* bei 106° mit 72% Amid. — Mit *1,6-Dioxy-naphthalin* bei 90° mit 45% Amid. — Mit *1,8-Dioxy-naphthalin* bei 46° mit 46% Amid. — Mit *2,6-Dioxy-naphthalin* bei 87° mit 48% Amid. — Mit *2,7-Dioxy-naphthalin* bei 78° mit 52% Amid. (Monatshefte f. Chemie 43. 163—203. 29/8. [9/2.] 1922. Graz.)

OHLE.

Dino Bigiavi und Renato Cerchiai, *Die Oxydation der Benzolazonaphthole*. I. Von den 3 Isomeren: α -Benzolazo- β -Naphthol (I.), α -Benzolazo- α -Naphthol u. β -Benzolazo- α -Naphthol, von denen das erste bereits von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2306; C. 91. II. 427) u. WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3974; C. 1907. II. 2056) als Phenylhydrazon eines *o*-Naphthochinons aufgefaßt worden ist, verhält sich dieses auch bei der Oxydation mit 30% ig. H_2O_2 in Eg. anders als die beiden Isomeren. Während diese Azoxyverbb. liefern, wird bei jenem der Naphthalinring aufgerissen unter B. von 2 N-freien Säuren. In der Kälte entsteht die *Zimtcarbonsäure* (II.), $C_{10}H_8O_4$, vom F. 200° in der Wärme die isomere *Dihydroisocumarincarbonsäure* (III.) vom F. 153° , in die auch (II.) beim

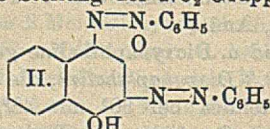
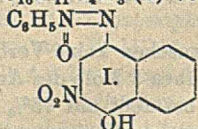


Erhitzen über ihren F. übergeht. — Auch bei der Oxydation von β -Naphthol mit H_2O_2 in Eg. bei Zimmertemp. bildet sich Zimtcarbonsäure neben einer Säure $C_{20}H_{12}O_4$, vom F. 281° . Die gleichen Säuren hat auch EHLICH (Monatshefte f. Chemie 10. 115) bei der Oxydation von β -Naphthol mit Permanganat, aber in unreinem Zustand erhalten. Die Säure $C_{20}H_{12}O_4$ hat die Konst. IV., da sie einerseits aus Zimtcarbonsäure gewonnen werden kann, andererseits nicht entsteht bei der Oxydation von *Di- β -naphthol*. Von $KMnO_4$ wird sie viel langsamer angegriffen als Zimtcarbonsäure. Auf Grund dieser Befunde ist anzunehmen, daß die Oxydation des β -Naphthols über das *o*-Naphthochinon (V.) verläuft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 27—30. [18/6.] 1922.)

OHLE.

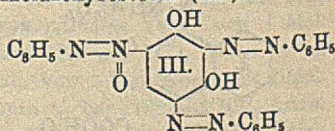
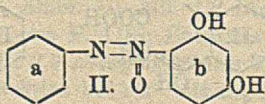
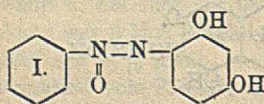
Doni Bigiavi und Renato Cerchiai, *Die Oxydation der Benzolazonaphthole*.

(Vgl. vorst. Ref.) 4-Benzolazo-1-naphthol liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 , Azonaphthol, $C_{20}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N=N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, vom F. 223° (u. Zers.) — Das Acetylderiv. des 4-Benzolazo-1-naphthols liefert bei der gleichen Behandlung die Acetylverb. eines Azoxykörpers vom F. 131°, der nach der Verseifung ein Benzolazoxynaphthol, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, vom F. 168° (Zers.) liefert. Die orangegelbe Lsg. in Bzl. färbt sich in dünner Schicht an der Luft schnell rotbraun. In alkal. Lsg. wird es von $KMnO_4$ unter B. von Benzolisodiazolat, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot OH$, oxydiert. Br u. HNO_3 oxydieren zu Chinonderiv., ohne daß es gelingt, Substitutionsprodd. zu gewinnen. HNO_2 verwandelt die Azoxyverb. in Eg. oder äth. Lsg. in das Nitroderiv. $C_{16}H_{11}O_4N_3$ (I.) vom F. 178°. Die Stellung der NO_2 -Gruppe im Naph-



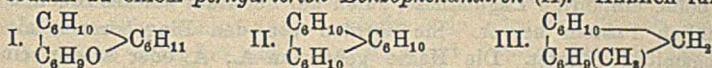
thalinkomplex folgt daraus, daß bei der Red. Anilin entsteht. Auch mit Phenylazoxycarbonamid, $C_6H_5NO=N \cdot CO \cdot NH_2$, u. mit Benzoldiazoniumsalzen reagiert das Benzolazoxynaphthol in analoger Weise unter B. von Benzolazo-benzol-azoxynaphthol, $C_{22}H_{16}O_2N_4$, vom F. 197° (II.). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 40—43. [18/6.] 1922. Florenz.) OHLE.

Dino Bigiavi und Giulio Giannini, Die Oxydation von Benzolazoresorcin. (Vgl. vorst. Ref.) Benzolazoresorcin kann bei der Oxydation seines Acetylderiv. mit H_2O_2 u. darauffolgender Verseifung der beiden isomeren Azoxyverb. I. u. II. liefern. Isoliert konnte nur Verb. II. werden. Daß ihr diese Konst. zukommt, geht aus folgenden Umsetzungen hervor. Bei der Behandlung mit Br treten zunächst 2 Br in den Benzolring b ein, bei weiterer Einw. des Br noch 2 Atome in den Benzolring a. Es vermag also auch die OH-Gruppe in o-Stellung zum 5-wertigen N die substitutionshemmende Wrkg. desselben aufzuheben u. den Substituenten in o- bezw. p-Stellung zu sich zu dirigieren. Die Dibromverb. liefert bei der Red. Anilin, woraus die Konst. derselben hervorgeht. Die Azoxyverb. reagiert auch mit HNO_3 . Die Isolierung des Reaktionsprod. gelang aber nicht. Benzoldiazoniumchlorid kuppelt in alkal. Lsg. zum Dibenzolazo-Benzolazoxyresorcin (III.).



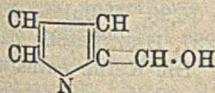
Experimenteller Teil. Diacetyl- β -benzolazoxyresorcin, $C_{16}H_{14}O_5N_2$, aus dem Acetylderiv. der entsprechenden Azoverb. in Eg. mit 30%ig. H_2O_2 30 Stdn. bei 60°. Hellgelbe Nadeln vom F. 102°, ll. in Eg., Chlf., Bzl. — β -Benzolazoxyresorcin, $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (II), durch Verseifung vorstehender Verb. mit wss. NaOH. Gelbbraunes, krystallin. Pulver vom F. 114° (aus Bzl. oder Chlf.). In der Kälte durchweg wl. Aus viel W. orangegelbe Nadeln; rot l. in Alkalien. Die Lsg. in Bzl. färbt sich in dünner Schicht an der Luft dunkelrot. Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lsg. schnell oxydiert unter B. von Isodiazobenzol. — Dibenzoylderiv., $C_{26}H_{18}O_5N_2$, aus Lg. oder wenig A. hellgelbe Nadeln vom F. 113°. — Dibenzolazobenzolazoxyresorcin, $C_{24}H_{18}O_5N_4$, rot, F. 220°, durchweg wl., auch in Alkalien. — Benzolazoxydibromresorcin, $C_{12}H_8O_3N_2Br_2$, aus Bzl. grünlichgelbe, durchsichtige Würfelchen vom F. 153°, in Alkalien dunkelgelb l. — Tetrabrombenzolazoxyresorcin, $C_{12}H_4O_3N_2Br_4$, aus viel Bzl. oder Xylol lange, rote Nadeln vom F. 229° (Zers.), durchweg wl., auch in Alkali. Bei der Red. mit Sn u. HCl in A. entsteht 2,4-Dibromanilin. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 109—16. [25/7. 1922.] Florenz.) OHLE.

Walther Schrauth, *Über hydrierte polycyclische Verbindungen*. Cyclohexanol wurde mittels P_2O_5 , $ZnCl_2$ u. dgl. mit Phenol zu p- u. o-Cyclohexylphenol kondensiert. Die o-Verb. wurde katalyt. zu o-Cyclohexylhexanol hydriert, das wiederum mit Phenol kondensiert bei Hydrierung 4H aufnahm u. das Keton (I) gab. W.-Abspaltung mit $ZnCl_2$ oder methylalkohol. H_2SO_4 u. ähnliche Hydrierung führten sodann zu einem perhydrierten Benzophenanthren (II). Ähnlich führten die



Kondensation von o-Methylcyclohexanol u. p-Kresol u. die nachfolgende Hydrierung zu einem Keton, das bei W.-Abspaltung u. Ringbildung zwischen der CO-Gruppe des 2. Ringes u. der CH_3 -Gruppe des 1. Ringes nach nochmaliger Hydrierung ein methyliertes Perhydrofluoren (III) gab. — α -o-Methylcyclohexyldekahydronaphthalin ergab mittels $AlCl_3$ in angenommenem neuen Ringschluß zwischen CH_3 -Gruppe u. α' -C-Atom unter H-Abspaltung einen KW-stoff $C_{17}H_{33}$. — Es wird vermutet, daß Polyterpene, Harzsäuren, Gallensäuren usw. durch ähnliche intramolekulare Ringbildung aus Grundsubstanzen entstehen, u. ferner, daß sich auf diesem Wege perhydrierte Fluoren-, Phenanthren- u. Furanabkömmlinge in Urteer u. Kohleextrakt identifizieren lassen. — Der KW-stoff (II) ähnelt einem solchen, der von WILLSTÄTTER u. KALB aus Lignin mittels P u. HJ erhalten wurde, u. der durch Abspaltung von W. aus 3 Mol Oxymethylfurfurol gebildet gedacht werden könnte. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 617—18. 27/10. [29/9*] 1922.) KANTOROWICZ.

Angelo Angeli, *Über die Nitropyrrole*. Vf. wendet sich gegen die von H. FISCHER u. ZERWECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1949; C. 1922. III. 675) gebrauchte Bezeichnungsweise der methylierten Carbonsäure- u. Ketonderivv. des Pyrrols als alkylierte Pyrrole. Er weist darauf hin, daß die Nitrierbarkeit dieser Verb. im Gegensatz zu den wahren Alkylpyrrolen durchaus nicht so überraschend sei, da nach früheren Befunden von ihm das Pyrrolmethylketon von Permanganat nicht angegriffen wird. — In der vorangehenden Arbeit derselben Autoren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1942; C. 1922. III. 674) sei die von ihm angegebene Synthese



des Pyrrolaldehyds nicht angeführt u. die für diese Körperklasse von ihm vorgeschlagene neue Formulierung gemäß nebenstehender Formel nicht berücksichtigt worden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 3—5. [11/7.] 1922.) OHLE.

E. Biochemie.

1. Pflanzenchemie.

Mitsumaru Tsujimoto, *Ishinagi- und Abura-Bodzu-Leberöle*. Die Kennzahlen dieser Leberöle werden mitgeteilt. *Ishinagi-Leberöl* enthielt 20—50% Unverseifbares, das sehr zähfl. ist u. neben wenig Cholesterin hochungesättigte höhere Alkohole enthält. Das Öl u. noch stärker seine unverseifbaren Anteile geben eine charakterist. Farbenrk. mit H_2SO_4 , ebenso das katalyt. hydrierte Unverseifbare. *Abura-Bodzu-Leberöl* steht dem *Ishinagiöl* nahe, gibt die gleiche Farbenrk., enthält aber nur wenige % Unverseifbares, das zu ca. 45% aus Cholesterin u. daneben anscheinend aus den analogen höheren Alkoholen besteht. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 29. 385—87. 31/12. [22/10.] 1922. Tokio.) KAN.

Mitsumaru Tsujimoto, *Über eine neue Tetradecylensäure aus dem Spermöl und dem Delphintran*. Die Öle wurden mit HCl-haltigem CH_2OH verestert, die Ester fraktioniert dest., die Fraktion bis 180° wurde in Ae.-Lsg. nach GRÜN u. JANKO (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41. 553; C. 1921. IV. 1239) bromiert, dest., der Rückstand mit Zn in Eg. entbromt u. dest. Die Ausbeute an Tetradecylensäure der mutmaßlichen Formel $CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH(CH_2)_2 \cdot COOH$ betrug bei Spermöl

ca. 3%, bei Delphintran 0,4%. Bei katalyt. Hydrierung ergab sie *Myristinsäure*, bei Oxydation nach HAZURA *Dioxy-myristinsäure*. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 33—36. 6/2. 1923. [19/11. 1922]. Tokio.) KANTOROWICZ.

Eva Mameli-Calvino, *Die Brennhaare von Mucuna pruriens*. Die Haare der reifen Frucht von *Mucuna pruriens* DC. (*Dolichos pruriens* Linn.), in Mittelamerika heim. einjährige Leguminose, rufen auf der Haut starkes Brennen, Rötung u. schließlich Pusteln hervor. Sie werden von den Eingeborenen als Wurmabreibungsmittel benutzt. Die Haare geben an A., Ä. oder Aceton eine sauer reagierende Substanz ab, nicht aber an W. Alkaloide sind nicht darin enthalten. Das reichlich u. in allen Teilen vorhandene Öl gehört zu fetten, nicht zu den äth. Ölen u. färbt sich mit Sudan III intensiv rot, ist unl. in PAe. u. Xylol, ll. in w. A., Bzn., Ä., Aceton, CS, u. Chlf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 166 bis 172. [15/6.] 1922. Cuba.)
OHLE.

Georges Clot, *Beitrag zur Untersuchung einiger Ölsamen Indochinas*. 1. *Önüsse* von *Carya tonkinensis*. Die Ölkernchen besitzen (%): W. 6,09, Fett 44,66, Rohproteine 9,25, stärkehaltige Stoffe 35,30, Cellulose 2,95, Asche 1,75. Die ganze Nuß enthält etwa 13% Fett. Das mit Gasolin ausgezogene Fett zeigte VZ. 201, Jodzahl 96,5, HEHNERSche Zahl 93; es besteht zum größeren Teile aus Glyceriden der Öl- u. Linolsäure, ferner aus niedrigen flüchtigen oder l. Säuren, enthält keine Linolensäure. Das Fett dient als Speisefett u. zur Seifenherst., die Preßkuchen dienen als Viehfutter. — 2. *Ökastanie* (*marronnier à huile*) von *Aesculus chinensis* Bge. Das aus den Kernen leicht darstellbare Mehl enthält (%): W. 8,45, Fett 31,80, Rohproteine 1,10, Extraktivstoffe 5,00, stärkehaltige Stoffe 36,15, Cellulose 14,70, Asche 2,80. Die Kennzahlen des Öles waren D.⁴⁰ 0,8909, VZ. 230, Jodzahl 64,2, HEHNERSche Zahl 92. Das Öl enthält etwa 70% Triolein u. 20% Tristearin u. dient zur Herst. von Seife. — 3. *Früchte von Paranephelium*. Die Samenkerne enthalten (%): W. 5,40, Fett 57,60, Rohproteine 11,60, stärkehaltige Stoffe 16,30, Cellulose 6,60, Asche 2,50. Das mit Gasolin ausgezogene Öl ergibt VZ. 227, HEHNERSche Zahl 64,5, Jodzahl 92,7. Mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 292. Die Kerne enthalten ein HCN abgebendes Glucosid; das Öl ist nur zur Herst. von Seife zu brauchen. (Chimie et Industrie 8. 1122—24. Nov. 1922.)
RÜHLE.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

L. Petri, *Die ionisierende Wirkung der Enzyme*. Mittels eines sehr empfindlichen Elektroskops stellte Vf. fest, daß von gewissen Enzymen (aus Mais oder Sojabohnen) eine Strahlung ausgeht, die eine Ionisation der Luft hervorruft. Diese Fähigkeit wird durch HgCl₂ oder Erhitzen auf 100° vernichtet. Die Asche des untersuchten Pflanzenmaterials war unwirksam. Die Strahlung, die Papier durchdringt, aber von Zinnfolie absorbiert wird, kann daher nicht von radioaktiven Substanzen herrühren. Die Wirksamkeit erlischt beim Mais in 20—30 Minuten, bei den Sojabohnen erst nach 1 Stde. oder später. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 50—54. [24/7.] 1922. Florenz.)
OHLE.

Hugo Kaho, *Über die Schwermetallgiftwirkung in bezug auf das Pflanzenplasma*. Bei Epidermisschnitten von Rotkohl u. *Zebrina pendula* ist für die koagulierende Wrkg. der elektrolyt. Lösungsdruck der Schwermetallionen u. von Al-Lsgg. maßgebend. Giftwrkg. u. Kolloidfällung gehen annähernd parallel. Bei 0,175 Mol. treten für Al u. Ni Abweichungen auf. — Al ist viel wirksamer, als man nach seinem Lösungsdruck annehmen sollte. — Bei 0,025 Mol. ist die Übereinstimmung besser. Nur Zn weicht immer etwas ab. (Acta et Commentationes Dorpat 1922. IV. 14 Seiten; Sep. v. Vf.)
MÜLLER.

Romolo und Remo de Fazi, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf*

Saccharomyces cerevisiae. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 31—32. [27/6.] 1922. — C. 1923. I. 1193.)

OHLE.

Zikes, *Beitrag zum Volutinvorkommen in Pilzen*. Von den untersuchten Pilzen erzeugen die meisten nur mittelmäßige Mengen Volutin, das P_2O_5 u. Nucleinbasen enthält, daher den *Nucleoproteiden* zugerechnet werden muß. Unter den bekannteren Pilzen sind reicher daran *Bierhefen* u. *Mykodermen*, während *Weinhefen* verhältnismäßig wenig, *Apiculatushefen* kein oder nur Spuren Volutin enthalten. Besonders anregend auf seine B. wirkt Pepton, weniger $(NH_4)_2SO_4$ u. Asparagin; P muß stets in der Nahrung sein. Konz. Malzwürze ist günstiger als verd., Glucose u. Fructose günstiger als höhere Kohlenhydrate. Weder die Gär-
tätigkeit noch die oxydierende Wrkg. der Kammhefen ist an B. von Volutin gebunden. Die Optimaltemp. der B. dürfte bei ca. 30° liegen. In Hefesporen findet es sich gleichfalls. Der Glykogengehalt steigt u. fällt in der Regel rascher als der Volutin-
gehalt, der Fettgehalt nimmt weniger rasch zu u. bleibt selbst in sehr alten Zellen erhalten. Kräftige N-Ernährung begünstigt die B. aller 3 Substanzen, am meisten die des Volutins. B. der Zellkerne hängt nicht von der Ggw. des Volutins ab. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 21—45. 23/8. 1922. Wien, Gärungs-
physiol. Inst. der Techn. Hochsch.)

SPIEGEL.

J. Stephan und W. Geiger, *Paratyphusbakterien als Ursache seuchenhaften Verlammens*. Aus einem Lammfoetus wurde ein zur Paratyphusgruppe gehöriges Stäbchen isoliert, welches in verschiedener Hinsicht von den bisher beschriebenen Paratyphus-Abortus-Stämmen verschieden war und in biologischer Hinsicht sich dem Typhusbacillus näherte. (Dtsch. tierärztl. Wechschr. 30. 512—13. 30/9. 1922. Landsberg/W.)

BOBINSKI.

B. Issatschenko, *Zur Frage über das Vorkommen von Volutin bei Azotobacter chroococcum*. Vf. verweist auf eine schon in den Jahren 1909—10 unter seiner Leitung ausgeführte Unters. von GILJAROWSKY (Scripta botan. Horti Univers. I. Petropolitanae 29), der zu denselben Ergebnissen wie SCHMIDT (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 50. 44; C. 1920. III. 55) gelangte. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 271—72. 2/10. 1922. Petrograd.)

SPIEGEL.

Kurt Lantzsch, *Actinomyces oligocarophilus (Bacillus oligocarophilus Beij.)*, sein *Formwechsel und seine Physiologie*. Es wird gezeigt, daß BEIJERINCKs Bac. oligocarophilus zu den Aktinomyceten gehört. Er besitzt 2 ausgeprägte, physiol. verschiedene Formen. Die eine, fädig, verzweigt, assimiliert CO_2 , die Einzelindividualform höhere Vertreter der aliphat. KW-stoffreihe, nicht aber Bzl. u. Xylol. Beide sind säurefest, grampositiv u. volutinhaltig. H_2 wird weder in der Reinkultur noch in Symbiose mit anderen Bakterien oxydiert. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 309—19. 1 Tafel. 15/11. 1922. München, Forstl. Versuchsanst. u. Forschungsinst. f. Bodenkunde.)

SPIEGEL.

S. Winogradsky, *Eisenbakterien als Anorgoxydanten*. Krit. Übersicht über die einschlägige Literatur mit besonderer Hervorhebung, daß es sich bei der Ablagerung von $Fe(OH)_3$ nicht um einen „Speicherungs“-, sondern um einen biolog. Ausscheidungsvorgang handelt. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 57. 1—21. 26/8. 1922. Belgrad.)

SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Konrad Schübel, *Über das Botulinustoxin*. Die pharmakol. u. chem. Unters. des durch den Bacillus Botulinus gebildeten Toxins führte zu folgenden Feststellungen: die stärkste Giftb. des B. Botulinus erhält man auf einer Leberbouillon (1,5 kg auf 3,5 l W.), die nach Zusatz von 100 ccm HOTTINGER-Stammisg. (mit Pankreas verdautes Fleisch) u. 2—2,5% Traubenzucker, sowie 0,6% Kochsalz auf insgesamt 4 l verdünnt wurde. Durch Eindampfen im Vakuum kann das Gift in

trockenem Zustand dargestellt werden. Bei der Ultrafiltration bleibt ein Teil auf dem Filter, ein Teil jedoch, frei von Kolloiden, im Filtrat. Das Toxin ist licht- u. luftbeständig. Durch A. wird es gefällt, jedoch stark abgeschwächt. In Ä. u. Chlf. ist es unl., also kein Lipoid. Durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Schwermetallsalze, Eiweiß- u. Alkaloidreagenzien wird es ausgeflockt. Gegen Säuren ist es beständiger als gegen Alkalien, gegen welche es sehr empfindlich ist. Das Toxin wird durch die Verdauungsfermente nicht zers. u. diffundiert leicht durch die Darmwand. Es besitzt eine besondere Affinität zu den Ganglienzellen u. entfaltet möglicherweise in den Nerven eine fermentartige Wrkg., wobei giftige Abbauprod. entstehen, die sekundäre Vergiftungserscheinungen auslösen. Im Vordergrund steht eine curareartige Wrkg. Am Frosch zeigt sich nach 24-std. Inkubationszeit eine rasch fortschreitende motor. Lähmung, die Monate hindurch bestehen kann, wobei die Erregbarkeit progressiv abnimmt. Eskulenten sind empfindlicher als Temporarien. Die Inkubationszeit ist von der Giftmenge u. der Temp. abhängig. Die Reizbarkeit des Muskels wird nicht verändert. Histolog. können am Halsmark schwere Veränderungen der Ganglienzellen u. Markscheiden festgestellt werden. Paramäzilen sind unempfindlich gegen das Gift, Daphnien u. Copepoden wesentlich empfindlicher. Regenwürmer sterben ebenso wie Fische erst bei Einw. höherer Konz. des Giftes, wenn die genannten Tiere in gifthaltige Lsgg. gebracht werden. Nach Injektion gehen diese Tiere zugrunde an Lähmungserscheinungen. Meerschweinchen sterben bereits nach Injektion von $\frac{1}{100,000}$ ccm nach 9 Tagen, nach Injektion von $\frac{1}{10,000}$ ccm innerhalb 24—30 Stdn. an Respirationslähmung. Dabei zeigen sich Augenlähmungen, sowie Hyper- u. Hyposekretion gewisser Drüsen. Das Gift wird durch die Niere unverändert wirksam ausgeschieden; es wird durch Nerven- u. Gehirnschubstanz, sowie kolloidales Fe adsorbiert. Das autonome u. parasymph. Nervensystem werden stark affiziert, daher Verlangsamung der Darmtätigkeit, Lähmung des Okulomotorius, Pulsverlangsamung, Sekretionshemmung, Gefäß-erweiterung. Neben dem Toxin bildet der B. Botulinus in Nährlsgg. CO_2 , H_2S , H , ferner Aldehyd, Butyl- u. Isobutylalkohol, n. Buttersäure, niedrigere Fettsäuren, NH_3 u. Trimethylamin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 193—259. 25/2. 1923. [19/10. 1922.] Würzburg.) GUGGENHEIM.

4. Tierphysiologie.

Dario Maestrini, *Beitrag zur Kenntnis der Enzyme*. VIII. *Über das Wieder-auftreten der amylolytischen Wirksamkeit des gemischten menschlichen Speichels nach dem Kochen*. (VII. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 30. II. 237; C. 1922. III. 841.) Erhitzt man menschlichen Speichel mit 2—5% Stärke 1,5 Stdn. auf 100° u. beläßt das Gemisch darauf längere Zeit im Brutschrank bei $35\text{—}40^\circ$, so lassen sich bereits nach 7 Tagen reduzierende Zucker nachweisen. Auch 9%ig. NaCl-Lsg. vermag unter den gleichen Bedingungen die Stärke zu spalten, doch ist die Menge der reduzierenden Zucker beträchtlich geringer. In beiden Fällen ist Bakterienwrkg. ausgeschlossen. Verwendet man statt der NaCl-Lsg. reines W., so beobachtet man keine Spaltung der Stärke, ebenso wenig, wenn man den Speichel ohne Ggw. von Stärke kocht. Die gleichen Verss. wurden ferner ausgeführt unter Durchleiten von CO_2 , O_2 u. N_2 , ohne daß wesentliche Unterschiede dabei zutage traten. O_2 scheint etwas günstiger zu wirken als die andern Gase. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [4] 31. II. 161—63. [25/9.] 1922. Rom.) OHLE.

R. S. Cunningham, *Studien über Placentarpermeabilität*. II. *Lokalisation bestimmter physiologischer Eigenschaften im Chorionektoderm der Katze*. (I. vgl. Amer. Journ. Physiol. 53. 439; C. 1921. I. 300.) Intravenöse Injektionen von 1,5%ig. Lsgg. von Ferrocyanatium u. Eisenammoniumcitrat zeigten nach 2—4 Stdn. bei hochschwangeren Katzen u. noch lebendem Foetus Blaufärbung der Riesen-

zellen in der Placenta. Die mütterlichen Endothelzellen enthielten nur Spuren blauer Farbe. Im Chorionektoderm war sie am mütterlichen Endothel nur in Klumpen u. feinen Streifen. — Ferrocyanatium diffundiert durch die Placenta hindurch, das andere Fe-Salz wird an der Grenze zum Foetus zurückgehalten. Dabei ist die physikal. Diffusibilität beider Salze die gleiche. (Amer. Journ. Physiol. 60. 448—60. 1/5. [4/1.] 1922. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. B. Hart, H. Steenbock, C. A. Hoppert, R. M. Bethge und G. C. Humphrey, *Der Einfluß der Ernährung auf die Calciumassimilation. III. Vergleich des Einflusses von Timotheusheu, Alfalfahen und Timotheusheu plus Calciumphosphat (gekochtes Knochenmehl) auf das Calcium- und Phosphorgeleichgewicht bei milchenden Kühen.* (II. vgl. HART, STEENBOCK, HOPPERT u. HUMPHREY, Journ. Biol. Chem. 53. 21; C. 1923. I. 260.) Werden gut milchende Kühe mit Mais u. Timotheusgras gefüttert, so ist der Ca- u. P-Stoffwechsel negativ. Alfalfahen, das in Schwaden getrocknet war, verminderte nur diesen negativen Betrag. Auch Zugabe von Knochenmehl zum Timotheusgras bewirkte kein Gleichgewicht, wenn auch die Ca-Verluste dadurch geringer wurden. — Der Blutgehalt an Ca war während des Verfütterns von Timotheusgras allein oder mit Knochenmehl höher als während des Verfütterns von Alfalfahen. Bei einigen Tieren, die nicht unter so strenger Beobachtung standen, blieb der Ca-Gehalt auch bei Wechsel des Futters konstant. Der organ. P im Blut war, während Timotheusgras allein verfüttert wurde, niedrig, bei den anderen Futtermitteln beträchtlich höher. (Journ. Biol. Chem. 54. 75—89. Sept. [17/7.] 1922. Madison.) SCHMIDT.

Marcel Labbé und F. Nepveux, *Ausscheidung der Acetonkörper bei längerem Fasten.* Während der ersten 7 Tage des Fastens nimmt die Menge der ausgeschiedenen Ketonkörper zu, um dann langsam abzunehmen. (C. r. soc. de biologie 87. 602—5. 22/7.* 1922.) SCHMIDT.

Marcel Labbé und F. Nepveux, *Untersuchung über die Acidosis bei längerem Fasten.* (Vgl. vorst. Ref.) Aceton u. Acetessigsäure, Acidität des Urins u. Ausscheidung der organ. Säuren entsprechen der Kurve der gesamten Ketonkörper, beim $\text{NH}_3\text{-N}$ ist das nur in groben Zügen der Fall; die Ausscheidung der Aminosäuren nimmt während des Fastens dauernd ab. (Vgl. auch C. r. soc. de biologie 87. 1022; C. 1923. I. 785.) (C. r. soc. de biologie 87. 605—7. 22/7.* 1922.) SCH.

Marcel Labbé und Henri Stévenin, *Gasstoffwechsel und Basalstoffwechsel im Verlauf eines 43tägigen Fastens.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtungen entsprechen im allgemeinen den in der Literatur niedergelegten. (C. r. soc. de biologie 87. 607—10. 22/7.* 1922.) SCHMIDT.

Albert Valdes, *Über den Einfluß der die Glykogenmenge vermindernenden Faktoren auf das Glykogen des spezifischen Muskelsystems des Herzens.* Das Atrioventrikularsystem u. das Gebiet des Sinusknotens zeigen bei Kaninchen, Meerschweinchen u. Katzen, mkr. nach BEST untersucht, nach Hungern eine gewisse Unabhängigkeit vom allgemeinen Ernährungszustand. Der Glykogengehalt wird nicht völlig erschöpft, sondern wahrscheinlich immer wieder vom Körper aus ersetzt. — Nach Überhitzung schwindet das Glykogen im Leitungssystem des Herzens stark. — *Suprarenin* bewirkte keinen deutlichen Schwund. — Post mortem schwindet das Glykogen aus dem Herzen schneller als aus anderen Organen. — Man findet glykogenreiche Fasern in den Herzohren, Vorkammern, aber auch zuweilen in den Trabekeln, Papillarmuskeln u. in der Herzspitze. (Acta et Commentationes Dorpat 1922. IV. 78 Seiten; Sep. v. Vf.) MÜLLER.

H. Hérissé, N. Flessinger und J. Debray, *Die Art wie unendlich kleine Dosen von Salicylaten im Urin ausgeschieden werden.* (Vgl. HÉRISSEY, Journ. Pharm. et Chim. [7] 26. 326; C. 1923. II. 665.) Im Gegensatz zu ROCH u. SCHIFF fanden Vf., daß oberhalb von 2 mg jede per os verabfolgte Menge von Na-Salicylat im

Urin nachweisbar ist. Nur bei einigen Fällen von Lebercirrhose mit Ascites ist die Rk. vielleicht weniger deutlich. (C. r. soc. de biologie 87. 625—26. 22/7.* 1922.)

SCHMIDT.

Jonathan Meakins und Charles Robert Harington, *Die Beziehungen von Histamin zu intestinaler Vergiftung. II. Die Absorption von Histamin durch den Darm.* (I. vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 455; C. 1922. I. 775.) Bei Schätzung der Histaminmenge nach der Blutdrucksenkung findet man, daß Histamin am meisten vom Ileum, weniger vom Duodenum, sehr wenig von Coecum und Magen resorbiert wird. — An Tieren mit Leberausschaltung ließ sich zeigen, daß die Leber Histamin abfängt u. zerstört. — Es ist unwahrscheinlich, daß Histamin oft die Ursache intestinaler Autointoxikationen ist, höchstens bei schwerem Defekt im Ileum u. Versagen des Ileocoecalklappenverschlusses. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 45—64. August 1922. [15/11. 1921.] Edinburgh.) MÜLLER.

Victor John Harding und Oliver Henry Gaebler, *Über die Konstanz der Kreatin-Kreatininausscheidung bei Kindern mit proteinreicher Ernährung.* Als „Gesamtkreatinkoeffizienten“ bezeichnen Vff. das Verhältnis des ausgeschiedenen Kreatins in mg zum Körpergewicht in kg. — Die Gesamtkreatin(= Kreatin- + Kreatinin-)ausscheidung ist für Kinder desselben Alters nahezu konstant. Erst in den Pubertätsjahren spielt das Geschlecht eine Rolle. Dagegen besteht wohl keine Abhängigkeit von der Schilddrüse. (Journ. Biol. Chem. 54. 579—87. Nov. [19/9.] 1922. Toronto [Canada].)

SCHMIDT.

Salvatore Marino, *Die Wirkung der Milz auf den intermediären Eiweißstoffwechsel.* Die an entmilzten Hunden angestellten Verss. ergaben folgende Resultate: Die Trockensubstanz des defibrierten Blutes ist geringer als bei n. Tieren. Der *Total-N* ist dauernd herabgesetzt, sowohl im frischen Blut als in der Trockensubstanz desselben, der *Rest-N* merklich erhöht. Der *Harnstoff-N* ist in der ersten Periode nach der Splenektomie vermindert, kehrt aber nach etwa 6 Monaten zum n. Wert zurück u. übersteigt ihn sogar. Der *Aminosäure-N* ist anfangs deutlich erhöht, kehrt aber nach langer Zeit zum n. Wert zurück, desgleichen der *Ammoniak-N*. Alle Tiere überstanden die Operation gut u. vermehrten sogar später ihr Körpergew. Die Funktionen der Milz werden also nicht immer oder nicht vollständig von anderen Organen übernommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 31. II. 126—31. [1/9.] 1922. Rom.)

OHLE.

Paul Portier und Marcel Duval, *Untersuchung des Vorgangs, durch den das Fluornatrium die Rolle eines physiologischen Fixationsmittels spielt.* Läßt man NaF auf noch lebendes Gewebe, Blut, Pankreas, einwirken, so wird die Zellmembran oder die periphere Protoplasmaschicht derart fixiert, daß die Zellen ihr Vol. wohl noch verkleinern, aber nicht mehr vergrößern können. (C. r. soc. de biologie 87. 618—20. 22/7.* 1922.)

SCHMIDT.

K. Blühdorn, *Zur Frage der Wirkungsweise des Calciums bei Spasmophilie.* Vff. kann der Ansicht GYÖRGIS, daß „die Kalktherapie eine Säuretherapie“ ist, nur zum Teil beipflichten u. glaubt, daß wegen der Wirksamkeit der organ. Ca-Salze, die den Stoffwechsel in alkal. Sinne beeinflussen, die Kalktherapie tatsächlich eine Kalktherapie ist. (Klin. Wechschr. 1. 2525—26. 16/12. 1922. Göttingen.) FRANK.

L. Löhner und B. E. Markovits, *Zur Kenntnis der oligodynamischen Metall-Giftwirkungen auf die lebendige Substanz. I. Paramäcienversuche.* Cu bewirkt bei Paramäcien zuerst Erregung, dann Lähmung, die wie bei Narkose, Erstickung verläuft. Sobald morpholog. Veränderungen eingetreten sind, ist die Lähmung irreversibel. — Wenn mehr Paramäcien in der Fl. vorhanden, tritt später Abtötung ein, als bei wenigen. Gewaschene, vorher mit Cu in Berührung gewesene Paramäcien geben positive Rk. mit Fuchsin. Beides spricht für Cu-Adsorption u. Speicherung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 417—31. [2/4.] 1922. Graz.) MÜ.

David I. Macht und Gill Ching Ting, *Die Wirkung einiger polyhydrischer Alkohole auf das Verhalten von Ratten im Irrgarten.* (Vgl. MACHT, BLOOM u. TING, Amer. Journ. Physiol. 56. 264; MACHT u. BLOOM, Archives inst. de pharmacodyn. 25. 379; C. 1921. III. 1141. 1364.) Glycol, Glycerin, Erythrit, Arabit, Mannit, Dulcit, Perseit u. Volemit wirken in Dosen von 120—380 mg pro 100 g Ratte nar- kotisch. (Amer. Journ. Physiol. 60. 496—99. 1/5. [18/1.] 1922. JOHN HOPKINS Univ.) MÜLLER.

Ernst Simonson, *Zur Kenntnis der Wirkung des Acetylcholins auf den Frosch- muskel.* Acetylcholinhydrochlorid bewirkt schon in Konz. von 1 : 100000 Kontraktur am isolierten Gastrocnemius von Temporarien. Bei Kröten kann schon 1 : 1000000 wirksam sein. Die optimale Konz. liegt bei 1 : 100000 bis 1 : 500000. Innerhalb der durch die geringste eben wirksame u. optimale Konz. gegebenen Grenzen wächst die Höhe [der Kontraktur mit der Konz. Auch nach völliger Degeneration des Nerven bewirkt Acetylcholin noch Kontraktur am isolierten Gastrocnemius. Am narkotisierten Muskel ist es unwirksam. Eine Additionswrkg. unterschwelliger K- u. Acetylcholinkonz. ließ sich nicht feststellen. Überschuß an Ca-Ionen bei Fehlen der K-Ionen schwächt die Wrkg. ab. Neurin, das dem Acetylcholin analog wirkt, hat das Optimum der Wirksamkeit bei der Konz. 1 : 10000 des Hydrochlorids. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 96. 284—91. 25/2. 1923. [16/11. 1922.] Greifswald.) GUGGENHEIM.

O. S. Gibbs, *Das Ödem durch p-Phenylendiamin.* p-Phenylendiamin macht als Haarfärbemittel Vergiftungen mit Schwellung der Kopf- u. Gesichtshaut. Bei Ka- ninchen u. Katzen bewirkt es allgemeines Ödem, das an Kopf, Zunge u. Vorder- pfoten beginnt u. durch Glottisödem tödlich wirkt. Mittel, die die Gefäße ver- engen, verlangsamen den Eintritt des Ödems. Die Gerinnungszeit des Blutes nimmt ab. Ödem entsteht auch bei [künstlich durchströmten Organen u. Tieren. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 20. 221—31. Okt. 1922. Edinburgh.) MÜLLER.

B.-A. Houssay, *Bedeutung des Adrenalins bei den hypertonischen Erscheinungen, die durch Reizung des Splanchnicus oder die Piqure erzeugt werden.* Die durch Reizung des Splanchnicus erzeugte Blutdrucksteigerung ist unter Mitwrkg. des Adrenalins beträchtlich größer als bei Ausschaltung der Nebennieren. Dasselbe ist der Fall bei der Vasokonstriktion nach Gehirnstich, nur ist hiernach die Blut- drucksteigerung selbst unregelmäßiger. (C. r. soc. de biologie 87. 695—98. 22/7. [1/6.*] 1922. Buenos-Aires.) SCHMIDT.

Alfred Perutz, *Beiträge zur experimentellen Pharmakologie des männlichen Genitale.* VI. Mitteilung. *Über Innervation und pharmakologische Beeinflussung der urethralen Drüsen.* (Vgl. KOFLER u. PERUTZ, Dermatol. Ztschr. 34. 150; C. 1922. III. 288.) Die LITTRÉSchen u. COWPERSchen Drüsen sind echte Drüsen u. phar- makolog. durch Erregung sekretor. Nerven zu beeinflussen. Pilocarpin u. Adrenalin regen eine Sekretion an. Atropin hemmt die durch Pilocarpin, nicht aber die durch Adrenalin erzeugte Drüsentätigkeit. Pilocarpin kann in entsprechender Konz. als Provokationsmittel für Erkrankungen der Urethraldrüsen verwendet werden. (Klin. Wchschr. 1. 2381—82. 25/11. 1922. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.; Verband der Krankenkassen, Ambul. f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) FRANK.

P. Waentig, *Über einen weiteren Fütterungsversuch an Wollschafen mit auf- geschlossenem Keratin.* (Vgl. Text. Forschg. 3. 18; C. 1921. III. 556.) In lang- dauernden Fütterungsverss. an 2 Schafen hatte OVAGSOLAN nur bei einem merk- lichen Einfluß auf die B. von Wolle. (Text. Forschg. 4. 137—38. Dez. 1922.) MÜ.

Eugen Stransky und Julius Langer, *Beiträge zur Frage der alimentären Leukocytenreaktion.* Die n. Rk. des wachsenden Organismus auf Nahrungsaufnahme ist die Leukopenie. Junge Hunde reagieren im Gegensatz zu Kindern nicht nur auf Peptone, sondern auch auf Aminosäuren mit einer Leukopenie. Die leuko-

cytäre Rk. auf Nahrungsaufnahme ist beim wachsenden Organismus von der Leberfunktion unabhängig. (Klin. Wchschr. 1. 2521—22. 16/12. 1922. Wien.) FRANK.

M. Schierge, *Zur Kenntnis der proteolytischen Wirkung des Menschenserums*. Fällt man Serumeiweiß mit A. aus, so wird das Ferment mitgerissen. Bei nachheriger Peptisation des getrockneten Eiweißnd. ließ sich in allen untersuchten Fällen eine proteolyt. Wrkg. auf Fibrin erkennen. Die durch die A.-Fällung verursachte Dehydratation ist nicht völlig reversibel, wodurch unter Umständen für eine Proteasewrkg. günstige Verhältnisse auftreten, die im ursprünglichen Serum nicht vorhanden waren. Manche patholog. Sera wirken an sich schon deutlich proteolyt. — In gewissen Fällen ließ sich der Abbau von Casein bis zum Tryptophan, Leucin u. Tyrosin nachweisen. Mit A. gefälltes Harn-eiweiß baute immer bis zum Tryptophan, Tyrosin u. Leucin ab. Die Herkunft der Serumprotease ist wahrscheinlich auf mehrere Proteasen verschiedener Körperzellen zurückzuführen. (Klin. Wchschr. 1. 2427. 2/12. 1922. Leipzig.) FRANK.

Ludwig Mann, *Therapeutische Versuche mit Tetrophan, besonders bei multipler Sklerose*. Mit Tetrophan (vgl. v. BRAUN u. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3675; C. 1923. I. 431. Herst. J. D. RIEDEL, Berlin) konnten in geeigneten Fällen spinaler Erkrankung günstige therapeut. Wrkgg. erzielt werden. (Klin. Wchschr. 1. 2573—75. 23/12. 1922. Breslau.) FRANK.

A. Lüüs, *Ein Beitrag zum Studium der Wirkung künstlicher Wildunger Helenequellensalze auf die Diurese nierenkranker Kinder*. Nach Tee tritt 2—3 mehr W. durch die Nieren aus als extrarenal, nach dem Quellsalz extrarenal 3—10mal weniger als bei Tee. Im ganzen wird nach Tee mehr W. als nach Quellsalz abgegeben. (Acta et Commentationes 1922. Dorpat. III. 11 Seiten. Breslau; Sep. v. Vf.) MÜLLER.

F. Granderath, *Über Sulfoliquid gegen Acarusräude*. Sulfoliquid hat sich in allen Fällen, in denen die Haut noch nicht chron. verändert war, bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 338—39. 1/7. 1922. Berlin.) BORINSKI.

R. Schnitzer und E. Rosenberg, *Über den Einfluß des Serums auf die Wirkung des Rivanols*. Verss. in vitro ergaben in 6 von 9 Fällen eine Verbesserung der Rivanolwrkg. im Serum um das 2—8fache, 1 mal um das 32fache. Im Gegensatz zu den Verss. im Reagensglase wurde in 8 von 9 Tierverss. eine Verschlechterung der Rivanolwrkg. durch Lsg. in Serum festgestellt, wobei der Rückgang die Hälfte bis über $\frac{1}{16}$ der Desinfektionswrkg. wss. Rivanollsg. betrug. Der Verwendung von Lsgg. des Rivanols in Eigenserum von Kranken zur Gewebs- bzw. Höhlendesinfektion beim Menschen steht nach den Verss. der Vf. nichts im Wege, da entsprechende hohe Konz. angewendet werden können. (Klin. Wchschr. 1. 2383—84. 25/11. 1922. Berlin.) FRANK.

Erwin Baumann, *Zur Behandlung der Blutvergiftung bei Milzbrand*. Zwei Fälle schwerster Allgemeininfektion bei Anthrax wurden erfolgreich durch intravenöse Injektionen von Methylenblausilber, *Argochrom* (MERCK), das als das zweckmäßigste Heilmittel gegen Milzbrand anzusehen ist, behandelt. (Klin. Wchschr. 1. 2472—73. 9/12. 1922. Wattwil.) FRANK.

L. König, *Versuche über Blutstillung*. Vf. konnte feststellen, daß in 1. Linie die Einw. von Wärme u. Kälte die Blutstillung in beschleunigendem bzw. verzögerndem Sinne beherrscht. Wärme u. w. Lsgg. bedingen kurzdauernde, Kälte u. k. Lsgg. lange Blutungszeiten. Der Einfluß direkter Wärmestrahlen bewirkte überraschend schnelle Erstarrung bzw. Gerinnung des Blutes. Das Wesen des Blutungsablaufes (bei Blutungen aus Capillaren bzw. benachbarten Gefäßgebieten) wird primär durch eine Art Selbststeuerung des Blutgefäßsystems u. sekundär erst durch Vorgänge der Blutgerinnung bedingt. (Klin. Wchschr. 1. 2376—78. 25/11. 1922. Charlottenburg-Westend.) FRANK.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Maurice Loeper und Georges Marchal, *Untersuchung der Zellen der Verdauungsflüssigkeiten im Magen.* (Vgl. LOEPER, BAUMANN u. DEBRAY, C. r. soc. de biologie 86. 731; C. 1922. III. 743.) Hyperton. Salz- oder Zuckerlsg. erzeugt im Oesophagus u. Magen entzündliche Desquamation, der die physiol. Leukocytose erst etwas später folgt. Letztere tritt daher bei isoton. Lsg. früher auf als bei hyperton., bei Milch oder Bouillon eher als bei Albuminlsg. Die Leukocytose besteht zunächst aus Polynukleären u. Lymphocyten, dann nur aus ersteren. Die Zahl der Polynukleären ist am größten bei Bouillonverabreichung, bei Albuminlsg. u. Milch ziemlich beträchtlich; bei Zuckerlsg. größer als bei Salzlg. (C. r. soc. de biologie 87. 640—41. 23/7.* 1922.) SCHMIDT.

M. Loeper und G. Marchal, *Die Konstanz der intragastrischen Leukocytose nach der Einnahme von Bouillon.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Einnahme fl. Nahrungsmittel beobachtet man im Magen eine Hyperleukocytose, die nach Bouillon besonders regelmäßig auftritt. Sie steigt zunächst 90 Min. lang u. kann 1700—1800 erreichen u. fällt dann wieder. Sie tritt etwas früher auf als die Sekretion des HCl-Pepsins u. erreicht etwas früher ihren Höhepunkt. Ihre numer. Stärke ist im n. u. patholog. Magen gleich; bei Hypochlorhydrie, besonders Gastritis chronica u. Krebs, sind die Lymphocyten reichlicher vertreten u. können sogar in der Mehrzahl sein. Normalerweise handelt es sich um eine Polynucleose. — Die Zellen stammen aus der Submucosa des Magens. (C. r. soc. de biologie 87. 1081—82. 18/11.* 1922.) SCHMIDT.

M. Loeper und G. Marchal, *Die Bedeutung der intragastrischen Leukocytose für die Verdauung der Albumine.* (Vgl. vorst. Ref.) Läßt man Leukocyten zusammen mit HCl-Pepsin auf Eieralbumin einwirken, so ist die Proteolyse beträchtlich stärker, als wenn nur HCl-Pepsin einwirkte, das stärker wirkt als Leukocyten allein u. in dem die Leukocyten an Stelle des Pepsins gesetzt werden können. Die stärkere Wrkg. unfiltrierten Magensaftes gegenüber filtriertem ist auf die Ggw. der Leukocyten zurückzuführen. — Ebenso wie gegenüber dem Pepsin, läßt sich auch gegenüber den Leukocyten die HCl durch Milchsäure oder Essigsäure ersetzen, die Wrkg. ist aber um $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ schwächer. (C. r. soc. de biologie 87. 1083—84. 18/11.* 1922.) SCHMIDT.

M. Loeper und G. Marchal, *Wie die amylolytische Kraft der Leukocyten, welche die Leukopedese in den Magen einströmen läßt, ausgeübt wird.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Leukocyten, die nach Einnahme von Fleischbrühe u. Stärke, im Magen auftreten, haben sowohl proteolyt. wie amylolyt. Spaltungsvermögen. Speichel u. Galle haben auf letzteres keinen Einfluß. Dagegen findet durch Pankreassaft eine gegenseitige Steigerung statt. (C. r. soc. de biologie 87. 1262—63. 16/12.* 1922.) SCHMIDT.

M. Loeper und G. Marchal, *Einfluß gewisser reizender Substanzen auf die Leukopedese im Magen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bringt man Tee, Essig oder Aperitiflikör in den Magen, so beobachtet man wiederum Leukocytose, die aber schneller auftritt, nicht so beträchtlich ist u. schneller verschwindet als nach den früher untersuchten Nahrungsmitteln. Die Sekretion des Magensaftes geht parallel, die Kurven fallen aber keineswegs zusammen, was mit gezuckertem Tee noch deutlicher wird; denn der Zuckerzusatz vermehrt die Leukocytose u. wirkt hemmend auf die Sekretion. (C. r. soc. de biologie 87. 1350—51. 23/12.* 1922.) SCHMIDT.

Erwin G. Gross und Frank P. Underhill, *Der Stoffwechsel der anorganischen Salze. I. Das organische Ionengleichgewicht im Blut bei parathyroidogener Tetanie.* Bestst. der anorgan. Ionen im Blut von Hunden, die 48 Stdn. gefastet haben, zeigen

große Konstanz, die auch durch Ä-Narkose nicht gestört wird. Nach Entfernung der Schilddrüse u. der Epithelkörperchen zeigt sich eine beträchtliche Abnahme an Ca, Zunahme an K u. P. Diese Änderung wird durch das Verhältnis K : Ca besonders deutlich ausgedrückt u. entwickelt sich bei Ausbruch der Tetanie noch mehr. Vff. glauben daher, daß sowohl der niedrige Ca- wie der hohe K-Gehalt für die vermehrte Reizbarkeit verantwortlich sind. (Journ. Biol. Chem. 54. 105—20. September [18/7.] 1922. New Haven, YALE UNIV.) SCHMIDT.

E. B. Carrier, F. W. Lee und G. H. Whipple, I. *Bestimmung von Plasma- und Hämoglobinvolumen nach einmaligen Blutverlusten unter kontrollierten Versuchsbedingungen.* (Vgl. SMITH, ARNOLD u. WHIPPLE, Amer. Journ. Physiol. 56. 336; C. 1921. IV. 937.) Gleichzeitige Bestst. von Plasmavol. u. Hämoglobinmenge mit Farbstoff- u. CO-Methode sofort nach einmaligem Aderlaß ergab, wenn die Hunde nicht unruhig wurden, genaue Übereinstimmung zwischen berechneten u. gefundenen Werten. Das gleiche fand sich nach Aderlaß u. Gummitraubenzuckerinfusion. — 18—24 Std. nach Aderlaß ist das Plasmavol. vermehrt, Hämoglobin u. Erythrocytenzahl wie berechnet. — 8—10% von beiden ist ruhend im Muskel- u. Knochenmark, nimmt aber CO auf. — Das Plasmavol. des n. Hundes beträgt etwa 5%, an Erythrocyten 4% des Körpergewichts. (Amer. Journ. Physiol. 61. 138—48. 1/6. [11/3.] 1922. San Francisco.) MÜLLER.

F. W. Lee, E. B. Carrier und G. H. Whipple, II. *Gleichzeitige Bestimmungen von Plasma- und Hämoglobinvolumen. Einfluß von Flüssigkeiten durch den Mund und von kräftiger Arbeit.* (I. vgl. vorst. Ref.) Ausgiebige Aufnahme von W. vermehrt das Blutplasmavol. im Durchschnitt um 16%, von Zuckerlsgg. dagegen nicht. — Kurzdauernde starke Körperarbeit verändert das Plasmavol. nicht erheblich, vermindert es etwa um 3%. (Amer. Journ. Physiol. 61. 149—58. 1/6. [11/3.] 1922. San Francisco.) MÜLLER.

Alice Rohde Davis, Eleanor B. Newton und Stanley R. Benedict, *Die gebundene Harnsäure im Ochsenblut.* Frisches defibriniertes Blut wird mit Essigsäure, dann mit kolloidalem Eisen enteiweißt, die freie u. etwas von der gebundenen Harnsäure mit 0,5% ig. Hg-Acetatlg. ausgefällt, schließlich durch 48-std. Stehen der gleichen Menge 20% ig. Na-Acetatlg. der Nd. der gebundenen Harnsäure ausgefällt. Es wird mehrmals mit W. gewaschen u. zentrifugiert, Hg mit H₂S ausgefällt u. die Lsg. nach Waschen mit h. W. unter vermindertem Druck bei 40—45° eingedampft, bis Krystalle erscheinen. Farblose Plättchen, unl. in A. u. Ä., wl. in k. W., l. in h. W. u. Alkali, Rk. sauer. Die Verb. zeigt mit der älteren Phosphorwolframsäuremethode $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts an Harnsäure, nach der Cyanidmethode $\frac{1}{6}$, mit Orcin positive Pentoserk., mit 12% ig. HCl destilliert, Furfurolrk. $[\alpha]_D^{20} = +20,42^\circ$ für das Na-Salz. Auch bei Erhitzen über 300° kein Schmelzen, beim Erhitzen mit starker H₂SO₄ Verkohlen u. Caramelgeruch. — Nach 7-std. Hydrolyse mit 0,1 n. H₂SO₄ erhält man einen Zucker, dessen opt. Verb. u. Phenylsazon auf d-Ribose weist, so daß die Verb. aus 1 Harnsäure + 1 d-Ribose-1H₂O besteht. (Journ. Biol. Chem. 54. 595—99. Nov. [15/9.] 1922. New York City.) SCHMIDT.

Eleanor B. Newton und Alice Rohde Davis, *Die Verteilung der gebundenen Harnsäure in den Blutkörperchen des Ochsenblutes.* (Vgl. vorst. Ref.) Da sich nach dem Verf. von BENEDICT in den Leukocyten u. dem Serum keine Harnsäure nachweisen läßt, u. da die in den Erythrocyten gefundene Menge mit der des Gesamtblutes ziemlich übereinstimmt, schließen Vff., daß sich die gebundene Harnsäure in den roten Blutkörperchen findet. (Journ. Biol. Chem. 54. 601—2. Nov. [15/9.] 1922. Boston.) SCHMIDT.