

# Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 26.

24. Dezember.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**William Foster, John Maclean** — *Chemiker*. Nachruf u. Würdigung des am 1. März 1771 zu Glasgow geborenen ersten Chemieprofessors des College in New Jersey (Princeton), welcher hierselbst am 17. Februar 1814 starb. (Science 60. 306—8. Princeton Univ.)

BECKER.

**W. L. Evans, J. E. Day, C. S. Pease und G. D. Bland**, *Dichte des Wasserdampfes*. Demonstrationsversuch: Ein Rundkolben von bekanntem Inhalt wird in einer Kochsalzlg. auf 106—110° erwärmt, mit 3—4 ccm h. W. beschickt u. dann einerseits mit zwei gewogenen Natronkalkröhren, andererseits mit einer Waschflasche mit  $H_2SO_4$ , an die sich ein Natronkalkrohr anschließt, verbunden, worauf man, nachdem alles fl. W. verschwunden ist, den im Kolben enthaltenen Wasserdampf durch angesaugte trockne u.  $CO_2$ -freie Luft verdrängt u. den Wasserdampf selbst in die beiden zuerst erwähnten Natronkalkröhren überführt. Ihre Gewichtszunahme gibt die M. des in dem Kolben enthaltenen Wasserdampfes an. (Journ. Chemical Education 1. 152—53. Columbus [O.], Univ. Sep.)

BÖTTGER.

**Henry Basset und Alexander Steven Corbet**, *Eine Phasenregeluntersuchung der Cupro-, Silber-, Auro- und Thallocyanide von Kalium*. Vff. untersuchen die Systeme  $KCN-CuCN-H_2O$ ,  $KCN-AgCN-H_2O$ ,  $KCN-AuCN-H_2O$ ,  $KCN-TlCN-H_2O$  bei 25° u. bestimmen die Bedingungen, unter welchen die Doppelcyanide dieser Verbb. entstehen. Es wurden folgende Verbb. festgestellt:  $K_3Cu(CN)_4 \cdot H_2O$ ,  $K_3Cu(CN)_4 \cdot H_2O$ ,  $KCu(CN)_2$ ,  $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$ ;  $KAg(CN)_2$ ,  $K_3Ag(CN)_4 \cdot H_2O$ ,  $KAg(CN)_2$ ,  $KAg_2(CN)_3 \cdot H_2O$ ;  $KAu(CN)_2$ ;  $KTl(CN)_2$ . Die Kuprocyanide werden als weißes krystallin. Pulver erhalten, indem eine h. Lsg. von  $CuSO_4$  solange mit einer h.  $KCN$ -Lsg. versetzt wurde, bis das anfänglich gebildete  $CuCN$  sich wieder löst. Das sekundär gebildete Paracyan wird durch  $SO_2$  in Lsg. gebracht, der Nd. abfiltriert u. gewaschen. Dabei wurde auch die Löslichkeit von  $KCN$  in Ggw. von  $KOH$  untersucht u. gefunden, daß mit steigender  $KOH$ -Konz. die Löslichkeit von  $KCN$  abnimmt. Die Summe der Löslichkeiten von  $(KOH + KCN)$  bleibt dagegen annähernd konstant u. beträgt bei 25° im Mittel 42,4%.  $CuCN$  u.  $KCN$  wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen mehrere Tage unter W. stehen gelassen u. dann die Zus. des Bodenkörpers ermittelt. Dabei wurden die genannten Verbb. festgestellt.  $K_3Cu(CN)_4 \cdot H_2O$  bildet Rhomboeder,  $K_3Cu(CN)_4$  prismat. Nadeln,  $KCu(CN)_2$  diagonale Platten u. Nadeln,  $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$  monokline Nadeln.  $KCu(CN)_2$  u.  $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$  sind in A. merklich l. Bei längerer Einw. von konz.  $NH_3$  auf  $KCu_2(CN)_3 \cdot H_2O$  entstehen violette u. grüne Nadeln. Unter gleichen Bedingungen bilden sich aus  $KCu(CN)_2$  dunkelgrüne Platten. Die übrigen Cyanide wurden nicht verändert. — Die Ag-Cyanide wurde in analoger Weise hergestellt.  $KAg(CN)_2$  bildet hexagonale Platten, welche Licht u. Luft beständig sind.  $K_3Ag(CN)_4 \cdot H_2O$  wurde in farblosen Tafeln erhalten. —  $AuCN$  scheidet sich bei Fällung einer  $KAu(CN)_2$  Lg. mit 2-n.  $HCl$  als zitronengelber Nd. aus. Lsgg. von  $KAu(CN)_2$  sind sehr temperaturempfindlich. —  $TlCN$  wurde aus h. Lsgg. von  $TlNO_3$  mit  $KCN$  ausgefällt.  $KTl(CN)_2$  bildet hexagonale Platten. Die Zus. der festen u. fl. Phasen bei den einzelnen Mischungsverhältnissen ist in Tabellen wiedergegeben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1660—75. Reading, Univ.)

BECKER-ROSE.

**W. Ewald und M. Polanyi**, *Plastizität und Festigkeit von Steinsalz unter Wasser*. Der gegenwärtige Stand der viel behandelten Frage der Plastizität u. Festigkeit des Steinsalzes u. der überraschenden Steigerung dieser Eigenschaften unter W. wird eingehend erörtert. Vf. stellten neue Verss. über die Plastizität u. Festigkeit befeuchteten Steinsalzes an, indem sie einmal den ganzen Krystall, oder aber die gedrückte bzw. die gezogene Fläche des Prismas befeuchteten u. den Krystall im übrigen durch einen wasserdichten Überzug von Canadabalsam u. Schellack vor Angriff schützten. Die Vf. stellten zunächst fest, daß die Plastizierung fast gleich stark ist, gleichgültig ob das ganze Prisma oder nur die obere (gedrückte) Fläche des gebogenen Prismas benetzt wird, hingegen prakt. ausbleibt, wenn ausschließlich die untere, unter Zugspannung stehende Fläche befeuchtet wird. Die Vf. sehen die Ursache der Erscheinung in einer Herabsetzung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzes durch das W. u. sehen gleich anderen Autoren die Oberfläche als den Sitz des wesentlichsten Widerstandes gegen die Formänderung, gegen die Herausschiebung von Gleitschichten an. Die Verss. von JOFFE (Ztschr. f. Physik. 22. 286; C. 1924. I. 2853) wurden reproduziert. Bei Ablösung der Oberfläche unter Belastung erweist sich das Steinsalz auch nach dem Trocknen bis auf das Fünffache verfestigt. — Hieraus läßt sich schließen, daß der von JOFFE gefundene Effekt durch die Verfestigung hervorgerufen wird, die die Krystalle unter W. erfahren, welche durch *Herabsetzung der Elastizitätsgrenze* durch das W. ermöglicht wird. (Ztschr. f. Physik 28. 29—50. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem. u. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

KYROPOULOS.

**W. Geiss**, *Dichtebestimmungen an Steinsalzkrystallen*. Vf. bestimmt pyknometr. die D. von Staßfurter u. Friedrichshaller Steinsalz unter Bzl. als Pyknometerfl. Zwischen 0 u. 50° ergibt sich D. zu 2,1644 [1—0,000121 (1—18,0)]. Daraus berechnet sich der lineare Ausdehnungskoeffizient zu  $40 \cdot 10^{-6}$ . Für Präzisionsmessungen in der Röntgenspektroskopie muß man daher die Gitterkonstante des NaCl zu 2,81400 [1—0,000040 (1—18,0)] Å annehmen. Der Temperatureinfluß auf den Gitterabstand ist bei NaCl erheblich größer als bei CaCO<sub>3</sub>. (Physica 4. 225—30. Eindhoven. Phillips Glühlampenfabriken. Sep. v. Vf.)

BECKER-ROSE.

**Thomas Weston Johns Taylor**, *Feste Phasen von unvariabler Zusammensetzung*. Auf experimentellem Wege fanden RIVETT u. CLENDINEN (Journ. Chem. Soc. London 123. 1634; C. 1924. I. 1313), daß bei den von ihnen untersuchten Systemen die feste Phase nicht aus Doppelsalzen unvariabler Zus., sondern aus Mischkrystallen wechselnder Zus. bestand, u. suchten thermodynam. zu beweisen, daß dies stets der Fall sein müsse. Ohne die Schlußfolgerung anzugreifen, weisen Vf. darauf hin, daß die Beweisführung der genannten Autoren auf ungerechtfertigten Annahmen beruht u. daher nicht schlüssig ist. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1969—70. Oxford, Brasenose Coll.)

HERTER.

**Roscoe G. Dickinson**, *Die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von aktiviertem Quecksilber*. Vf. mißt die zeitliche Druckabnahme in einem Reaktionsgefäß aus Quarz, welches mit annähernd molaren Mengen von elektrolyt. dargestellten H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> gefüllt ist u. welches 1—2 cm Hg enthält, wenn das Gefäß mit einer Hg-Lampe bestrahlt u. das in ihm befindliche Hg durch die 2537 Linie angeregt wird. Es zeigte sich, daß der Gasdruck im Reaktionsgefäß von 0,18 mm nach 70 Min. auf 0,11 mm abgenommen hatte, wenn die Temp. 45° betrug. Blindverss. mit H<sub>2</sub>, bzw. O<sub>2</sub> allein sowie mit dem Gasgemisch ohne Hg ergeben keinerlei seitliche Druckänderung im Gefäß. Mithin findet bei Ggw. von aktiviertem Hg eine Verb. zwischen H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> statt. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 409—10. Californ. Inst. of Techn.)

BECKER.

Homer Adkins und Wilbur A. Lazier, *Organische Reaktionen an den Oberflächen dehydrierender Katalysatoren*. (Vgl. ADKINS u. NISSEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 130; C. 1924. I. 996.) Durch Red. von auf Bimsstein befindlichem  $Ni_2O_3$  oder  $NiO$  mit  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  oder  $C_4H_9OH$  bei 350—420° wird der Ni-Katalysator *a*, durch Red. der Oxyde mittels  $H_2$  oder  $CO$  bei 300—400° der Katalysator *b* erhalten. Der Katalysator *a* wird bei 420° innerhalb 30—60 Min., *b* bei 400° in 12 Stdn. gewonnen. Beide Katalysatoren unterscheiden sich in ihrem Verh. *a* gibt bei 420° mit  $C_2H_5OH$  pro Stde. 13 l Gas, das zu 1% aus  $CO_2$ , 30%  $CO$ , 30%  $C_2H_4$ , 38%  $H_2$  besteht, nebenbei entsteht eine kleine Menge C, es wird prakt. aller Aldehyd, der bei dieser Temp. entstanden ist, zers. Der Katalysator *b* liefert unter gleichen Bedingungen 5,5 l Gas pro Stde., das aus 24%  $CO$ , 24%  $CH_4$  u. 50%  $H_2$  besteht, Abscheidung von C findet in diesem Falle nicht statt; von dem bei dieser Temp. gebildeten Aldehyd wird nur die Hälfte zerlegt. Wird *a* mit  $H_2$  15 Stdn. lang bei 400° behandelt, so verändern sich seine Eigenschaften nicht; andererseits wird *b* nach Behandlung mit  $C_2H_5OH$  so verändert, daß er die Eigenschaften von *a* zeigt. Ob die Katalysatoren bei den angegebenen Anfangs- oder Endtemp. dargestellt werden ist gleichgültig in Bezug auf die aus  $C_2H_5OH$  gebildeten Zersetzungsprodd., die Zers. findet mit den bei niedrigerer Temp. dargestellten Katalysatoren nur langsamer statt. — Ni-Oxyde, die nicht auf Bimsstein niedergeschlagen waren, zeigten nach 15-std. Red. mit  $H_2$  bei 400° anfangs typ. Verh. des Katalysators *a*, nach 30 Min. das des Katalysators *b*; zurückzuführen ist dies darauf, daß bei der dichteren Lagerung des Oxyds am Anfang noch ein kleiner Teil vielleicht nicht vollständig reduziert worden ist. — Nicht so große Unterschiede zeigen die beiden Katalysatoren bei der Hydrierung von  $C_2H_4$ . Mit *a* entstanden bei 300° pro Stde. 2,3 l, bei 200° 4,1 l  $C_2H_6$ , mit *b* bei 300° 1,5 l, bei 200° (Katalysator bei 300° dargestellt) 3,6 l  $C_2H_6$ . —  $CH_3CO_2C_2H_5$  reduziert  $Ni_2O_3$  sofort bei 420°; bei dieser Temp. wird NiO nicht angegriffen; steigert man jedoch 1—2 Min. lang die Temp. auf 450—460°, so wird auch NiO reduziert, u. die Red. von NiO verläuft danach ebenso wie die von  $Ni_2O_3$  bei 420° vollständig. Bei 420° werden von diesen Katalysatoren 5 l Gas pro Stde. gebildet. Zus. des Gases nach 20 Min. 11%  $CO_2$ , 1,5%  $C_2H_4$ , 27%  $CO$ , 27%  $CH_4$ , 31%  $H_2$ ; 30 Min. später war  $CH_4$  auf 40% gestiegen,  $H_2$  auf 19% gefallen; nach weiteren 30 Min. waren in dem Gas 48%  $CH_4$  u. 11%  $H_2$ . Die Katalysatoren *a* u. *b* zeigen gegenüber *Essigester* bei 420° nur ganz geringe Rk. Diese Katalysatoren können jedoch durch Oxydation aktiviert werden u. zeigen, obwohl sofortige Red. zu Ni eintritt, dasselbe Verh. wie die aus den Oxyden durch den Ester erhaltenen Katalysatoren. Durch alle Katalysatoren wird reichlich C gebildet. Geringe Mengen  $CH_3COOH$  (weniger als 0,4%) werden gefunden. — Wird *Essigsäure* bei 420° über die Katalysatoren geleitet, so werden ca. 2 l Gas pro Stde. gebildet, dessen Zus. war 27%  $CO_2$ , 9%  $C_2H_4$ , 21%  $CO$ , 6%  $CH_4$  u. 36%  $H_2$ . Ein Gemisch von  $C_2H_5OH$  +  $CH_3COOH$  entwickelte 6 l Gas pro Stde.; diese Menge liegt zwischen den für die einzelnen Bestandteile allein ermittelten Werten; das Gas bestand aus 6%  $CO_2$ , wenig  $C_2H_4$ , je 25%  $CO$  u.  $CH_4$  u. 44%  $H_2$ , woraus sich ergibt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $C_2H_5OH$  größer ist als die von  $CH_3COOH$ .

Durch Einw. von  $C_2H_5OH$  auf  $Fe_2O_3$  aus  $Fe(OH)_3$ , dem Nitrat oder Oxalat entstanden nahezu gleiche Mengen  $CH_4$  u.  $C_2H_6$ ,  $H_2$  bildete sich in Mengen von 60 bis 65%,  $CO_2$  ca. 10%,  $CO$  sehr wenig (vergleichende Kurven im Original). Dagegen zeigen Fe-Katalysatoren, aus Alkylferriten oder durch Red. erhaltenes Fe anderes Verh., sie bilden über 85%  $H_2$ , gesätt. KW-stoffe werden nur in geringer Menge gebildet. — Es wurde ferner  $C_4H_9OH$  u. *i*- $C_3H_7OH$  über verschiedene Cu-Katalysatoren bei 350° geleitet, es wurde fast reines  $H_2$  erhalten. Ob die Zers. durch metall. Cu oder ein Oxyd katalysiert wurde, konnte nicht festgestellt werden.

Über das Verb. von  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CHO$ ,  $(C_2H_5)_2O_2$ , Acetal u.  $CH_3CO_2C_2H_5$ , gegenüber  $ZnO$ ,  $Ni$ ,  $Fe_2O_3$ , die nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, muß auf die tabellar. Zusammenstellung im Original verwiesen werden. Bemerkenswert ist das Verb. von verschiedenen  $ZnO$ -Katalysatoren gegenüber  $C_2H_5OH$ ; in einigen Fällen war die dehydrierende Wrkg. sechsmal, in anderen viermal so groß wie die hydratisierende Wrkg. Der %-Gehalt an  $CO_2$  variierte ebenfalls stark; die gebildete Gasmenge (kein  $CO$  u.  $C_2H_2$ ) schwankte zwischen 0,5 u. 2,9 l pro Stde. Gegen  $CH_3CHO$  ist Katalysator *a* fünfmal so wirksam (10,8 l Gas) wie Katalysator *b* (2,3 l), mit  $\bar{A}$ . u. Acetal bildet *a* bei  $420^\circ$  4,6 bezw. 5,3 l Gas, *b* dagegen ist gegen diese Verb. fast unwirksam; ähnliche Differenzen ergeben sich mit den verschiedenen  $ZnO$ -Katalysatoren.

Die Folgerungen, die sich aus den vorstehend beschriebenen u. früheren Vers. ergeben, sind, daß im Falle des  $Al$ ,  $Ti$ ,  $ZnO$  u.  $Fe_2O_3$  die Wirksamkeit des Katalysators bei der an seiner Oberfläche stattfindenden Zers. abhängig ist von der festen Verb., aus der der Katalysator hergestellt worden ist. Bei den  $Ni$ -Katalysatoren hängt diese Wirksamkeit hauptsächlich von der Red. zum Katalysator ab. Beweise dafür, daß für die Wirksamkeit eines  $Ni$ -Katalysators an seiner Oberfläche die Ggw. von  $O_2$  erforderlich ist, haben sich bisher nicht erbringen lassen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das metall.  $Ni$  als der eigentliche Katalysator anzusehen. Daß durch Oxydation eines inakt.  $Ni$ -Katalysators dieses wieder regeneriert werden kann, ist wohl darauf zurückzuführen, daß vergiftete oder inaktivierte Stellen des Katalysators oxydiert u. dann infolge Red. wieder wirksam gemacht werden. Für die Wirksamkeit eines  $Ni$ -Katalysators ist, ebenso wie für die vorher genannten Katalysatoren, die räumliche Lagerung der akt. Punkte von großer Bedeutung. Charakterist. für die  $Ni$ -Katalysatoren ist, daß sie bei Temp. unter  $450^\circ$  C-C-Bindungen zu trennen vermögen; hierauf beruht auch die gute Wirksamkeit des  $Ni$  bei der Hydrierung, Eigenschaften, die darauf zurückzuführen sind, daß  $Ni$  instande ist, Elektronen aus ihren n. Stellungen zwischen Atomen zu entfernen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2291 — 2305. Madison [Wisc.], Univ.)

HABERLAND.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

W. A. Plotnikow, *Die Verpackungshypothese*. (Vgl. MEITNER, Ztschr. f. Physik 4. 146; C. 1922. III. 218.) Gemäß der vom Vf. aufgestellten Hypothese der interatomigen Verpackung brauchen die wirklichen Anordnungen der Protonen u. Elektronen im Atomkern nicht notwendigerweise alle denjenigen in einem Heliumkern gleich zu sein. Es werden in den Atomkernen 4 u. mehr Protonen angenommen. 4 Protonen können sich zu einem Heliumkern bei radioaktiven Prozessen u. bei der Zerlegung der Atomkerne durch  $\alpha$ -Partikeln verpacken. Diese Verpackungsenergie ist mit der Zerfallswärme des Ra ident. Durch Verpackung von Protonen läßt sich der Massendefekt beim Übergang von U zu Ra erklären. (Ztschr. f. Physik 28. 339—41. Kiew.)

K. WOLF.

Arthur E. Buark, F. L. Mohler und B. L. Chenault, *Die Feinstruktur der Nichtwasserstoffatome*. Die Feinstruktur der Spektrallinien eines Elements ist nicht durch das Vorhandensein von Isotopen begründet. In gewissen Fällen muß man eine „Feinquantennummer *f*“ annehmen, welche die verschiedenen Komponenten der komplexen Bahn charakterisiert. Im übrigen sind die Erscheinungen der Feinstruktur so vielseitig, daß sie nicht durch eine einheitliche physikal. Erklärung gedeutet werden können. (Nature 114. 575. Washington, Bureau of Standards.)

BECKER.

H. Hoffmann und H. Mark, *Das Gitter der Oxalsäure*. Durch Aufnahme zahlreicher Drehkrystalldiagramme um verschiedene kristallograph. Richtungen u.

Diskussion sämtlicher Interferenzpunkte mit Hilfe der Nigglichschen Kriterien wurde eine Best. der Raumgruppen u. absol. Dimensionen der Elementarkörper der wasserfreien u. wasserhaltigen Oxalsäure durchgeführt. a) Wasserfreie Modifikation: Rhomb.-bipyramidal,  $a:b:c = 0,830:1:0,768$  (v. GROTH), Kantenlängen des Elementarkörpers mit  $n = 4$  Molekülen  $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ :  $a = 6,46 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,79 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,02 \text{ \AA}$ . Raumgruppe sehr wahrscheinlich  $V_h^{15}$  mit der Eigensymmetrie  $C_i$  der Moleküle. Schwerpunkte der Moleküle in  $[[000]]$ ,  $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$ ,  $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$ ,  $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ . Einzelatome in allgemeiner 8-zähliger Lage mit drei Freiheitsgraden. Eine Zusammenfassung mehrerer  $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ -Moleküle zu einer abgeschlossenen Baugruppe im Kristall ist auf geometr. Art nicht erkennbar, ebensowenig ein engerer Zusammenhang mehrerer Moleküle (Polymerisation im Gitter). Die gefundene Schwerpunktsanordnung der Moleküle läßt sich durch die Annahme erklären, daß von jedem Carbonylsauerstoffatom einer Molekel 2 Nebenvalenzen ausgehen, die einen Winkel von  $65^\circ 22'$  einschließen u. die Hydroxylgruppen benachbarter Moleküle anziehen. Das mittlere Mol. ist dann an acht benachbarte Moleküle geknüpft. b) Wasserhaltige Modifikation,  $(\text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Monoklinprismat,  $a:b:c = 1,6949:1:3,336$ ,  $\beta = 106^\circ 12'$  (v. GROTH), Kantenlängen des Elementarkörpers mit 2 Molekülen  $a = 6,05 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,57 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,9 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $C_{2h}^5$ . Am wahrscheinlichsten erscheint eine Struktur, in welcher die beiden  $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ -Moleküle gleichwertig sind, die Schwerpunkte liegen in einer der zweizähligen Lagen mit  $C_2$ ; die 4 gleichwertigen  $\text{H}_2\text{O}$  haben Schwerpunkte in den 4-zähligen Lagen mit 3 Freiheitsgraden. c) Eine vorläufige Unters. der zweiten wasserfreien Modifikation, welche aus der wasserhaltigen durch Sublimation entsteht, führt auf ein wahrscheinlich monoklines Gitter, wobei die Nadelachse eine Identitätsperiode von  $5,28 \text{ \AA}$  hat. — Am Anfang der Arbeit werden die wichtigsten Fehlerquellen der Drehkrystallaufnahmen (Abweichung der Drehachse von der kristallograph. Richtung, Exzentrizität an Kristall u. Film usw.) kurz diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 321—56.)

E. SCHIEBOLD.

O. Hassel und H. Mark, *Über die Zusammengehörigkeit der Acetaldehydmoleküle im Gitter des Acetaldehydammoniaks und des Metaldehyds*. I. Das Gitter des Acetaldehydammoniaks. Diese Substanz kristallisiert nach GROTH in Rhomboedern mit  $\alpha = 84^\circ 50'$ , welche der ditrigonal-skalenoedr. Klasse des trigonalen Systems angehören. Drehkrystallaufnahmen ergaben, daß das einfache primitive Elementarrhomboeder parallel zur Wachstumsform ( $\alpha = 84^\circ 50'$ ) die Kantenlänge  $a = 8,17 \text{ \AA}$  hat u. sechs Moleküle Acetaldehydammoniak enthält. Die Raumgruppe ist  $D_{3d}^6$ . Die 6 Moleküle  $\text{CII}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{NH}_3$  lassen sich in geometr. Weise in eine Gruppe (Krystallmolekel) zusammenfassen, in welcher die Aldehydgruppen der einzelnen chem. Moleküle benachbart sind, so daß das hohe Polymerisationsvermögen des Aldehyds sich auch im Gitteraufbau des Acetaldehydammoniaks äußert.

II. Das Gitter des Metaldehyds. Diese in Gemeinschaft mit A. Weissenberg begonnene Best. führt zu folgendem Ergebnis: Krystallsystem tetragonal, Krystallklasse nach Beobachtungen von H. Steinmetz höchstwahrscheinlich pyramidal entsprechend  $C_4$  oder  $C_{4v}$ . Die Röntgenunters. ergab die Raumgruppe  $C_4^2$  oder  $C_{4v}^2$ ; eine genauere Unterscheidung ist auf diesem Wege nicht möglich. Der tetragonale Elementarkörper mit den Kanten  $a = 10,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,10 \text{ \AA}$  ist innen-zentriert u. enthält 8 Moleküle Acetaldehyd, deren Schwerpunkte z. B. in  $C_{4v}^2$  die Lagen  $n, n, p$ ;  $\bar{n}, n, p$ ;  $n, \bar{n}, p$ ;  $\bar{n}, \bar{n}, p$ ;  $n + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}$ ;  $\bar{n} + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}$ ;  $n + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}$ ;  $\bar{n} + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}$  einnehmen. Von diesen lassen sich höchstens je vier zu einer Krystallmolekel zusammenfassen, so daß der kristallisierte Metaldehyd höchstens als ein vierfach polymerisierter Acetaldehyd anzusprechen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 357—84.) E. SCHIEBOLD.

**H. Mark und E. Wigner**, *Die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels*. Durch Verwendung einer Kamera mit sehr großem Durchmesser (30 cm) u. der Seemannschen Schneidemethode erhielten die Vff. gut auswertbare Schichtliniendiagramme. Durch Hin- u. Herpendeln des Kristalls um kleine Winkel wurde die Eindeutigkeit der Indizierung in hohem Maße sichergestellt. Ergebnisse:  $\alpha$ -Schwefel, rhomb. bipyramidal bildet allseitig flächenzentrierte Elementarkörper mit den Achsen  $a = 10,61 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,87 \text{ \AA}$ ;  $c = 24,56 \text{ \AA}$ , in welchen je 128 Atome enthalten sind. Die Raumgruppe ist  $V_h^{24}$ . Das Reis-Weißenbergische Kriterium ergab, daß sich höchstens 4 Gruppen von 16 S-Atomen geometr. zusammenfassen lassen; deren Schwerpunkte ein „rhomb. Diamantgitter“ bilden. Eine allgemeine Durchführung der Parameterbest. (12 unabhängige Parameter!) wurde nicht unternommen. (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 398—414. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

E. SCHIEBOLD.

**E. Schiebold**, *Über graphische Auswertung von Röntgenphotogrammen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. diskutiert die Hilfsmittel der graph. Auswertung von Röntgenphotogrammen bei der Laue-, Drehkristall- u. Debye-Scherrerermethode. Die Übertragung der Reflexprojektion (Lauediagramm) in andere Projektionsarten wird durch Verwendung geeigneter Reflexnetze, deren eine Art bereits von RINNE beschrieben wurde (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 18. 11; C. 1916. H. 543) sehr erleichtert. Durch Verschiebung der Interferenzpunkte mit Hilfe des Reflexnetzes 2. Art lassen sich die Diagramme bei beliebiger Durchstrahlungsrichtung in solche mit einfachen kristallograph. Durchstrahlungsrichtungen umformen u. hierauf durch geeignete Schablonen insbesondere im Falle kub. Kristallsystems graph. auswerten. Zur Auswertung von Drehkristalldiagrammen nach der Methode des Vfs. werden Konstruktionen unter Verwendung des reziproken Gitters nach P. P. EWALD angegeben u. die Schichtlinien I. u. II. Art allgemein diskutiert. Für die Debye-Scherrerermethode wird ein neues Nomogramm zur Indizes- u. Kantenlängenbest. für kub. Gitter angegeben. Zum Schluß bespricht Vf. die Verwendbarkeit der graph. Methoden bei der Best. an Kristallanordnungen u. kristallograph. Richtungen. (Ztschr. f. Physik 28. 355—70. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Metallforsch.)

E. SCHIEBOLD.

**A. Günther-Schulze**, *Über die Existenz des Lichtbogens bei nicht glühender Kathode*. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Veröffentlichung von HELGE STOLT, dahingehend, daß auch bei den von STOLT beobachteten Lichtbögen die für das Zustandekommen eines Lichtbogens als erforderlich angesehene hohe Temp. des Kathodenflecks vorhanden war. (Ztschr. f. Physik 28. 325—28. Charlottenburg.)

K. WOLF.

**T. B. Hogness und E. G. Lunn**, *Das Ionisierungspotential des Wasserstoffs, wie es durch die positive Strahlenanalyse dargestellt wird*. Durch einen glühenden W-Draht werden Elektronen emittiert, welche das Gas von bestimmten Druck ionisieren. Die Ionen werden durch ein magnet. Feld abgelenkt, nachdem sie ein elektr. Feld durchlaufen haben, um eine bestimmte Beschleunigung zu erhalten. Aus der Ablenkung im Magnetfeld wird das Verhältnis  $e/m$  berechnet. Das Ionisierungspotential wurde dadurch gemessen, daß die beschleunigende Spannung solange verkleinert wurde, bis keinerlei Ionen mehr im Magnetfeld nachgewiesen werden konnten. Es treten  $H^+$ -,  $H_2^+$ - u.  $H_3^+$ -Ionen auf. Am meisten vorhanden waren  $H_3^+$ -Ionen, am wenigsten  $H^+$ -Ionen. Die Ionisierungsspannung betrug für die  $H^+$ - u.  $H_3^+$ -Ionen 16,6 V, für die  $H_2^+$ -Ionen 15,7 V. Aus der Gleichheit dieser Werte für  $H^+$  u.  $H_3^+$  schließen die Vff., daß sich neben der primären B. von  $H^+$  noch eine sekundäre Rk.  $H_2 + H^+ = H_3^+$  abspielt. Mit zunehmendem Gasdruck steigt die Anzahl der  $H_3^+$ -Ionen im Verhältnis zu den  $H^+$ -Ionen an. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 398—405. Univ. of Calif.)

BECKER.

**Bergen Davis und Robert von Nardroff**, *Weitere Versuche über die Brechung von Röntgenstrahlen in Pyrit*. Vff. ergänzen ihre früheren Verss. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 60; C. 1924. I. 2229) über die Brechung der K-Mo-Strahlung in *Pyrit*, indem sie jetzt nach derselben Methode den Brechungsexponenten der K-Cu-Strahlung bestimmen. Es ergab sich  $\delta = 1 - \mu = 17,6 \cdot 10^{-6}$  für die  $K_{\alpha}$ -Strahlung u.  $13,2 \cdot 10^{-6}$  für die  $K_{\beta}$ -Strahlung. Berechnet man  $\delta$  aus der Lorentz'schen Dispersionsformel unter der Annahme von 2 Elektronen im K-Ring, dann ergibt dieser berechnete mit den gemessenen Werten eine sehr gute Übereinstimmung. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 384—86. Columbia Univ.)

BECKER.

**G. E. M. Jauncey und H. E. Stauss**, *Der Polarisationswinkel für Röntgenstrahlen, welche von Paraffin gestreut werden*. (Vgl. S. 278.) Nach der Theorie sollte der Streukoeffizient von Röntgenstrahlen gleich Null sein, wenn der Streuwinkel dem Polarisationswinkel gleich ist. Verss. der Vff., harte Röntgenstrahlen von 150000 Volt, welche durch 2 mm Al gefiltert worden waren, unter verschiedenem Winkel an Paraffin zu streuen, ergaben bei  $87^{\circ} 30'$  ein Minimum des Streukoeffizienten, während die Streutheorie von JAUNCEY  $84^{\circ} 47'$ , jene von THOMSON  $90^{\circ}$  verlangt. Weiche Röntgenstrahlen von 70000 V. ohne Filter zeigten bei  $90^{\circ}$  dieses Minimum, während die Theorie von JAUNCEY einen Polarisationswinkel für diese Wellenlänge bei  $87^{\circ} 30'$  erfordert. Im Gegensatz zur Theorie ist der Streukoeffizient bei dem Polarisationswinkel nicht Null, sondern er geht nur auf etwa  $\frac{1}{10}$  seines höchsten Wertes herab. Diese Erscheinung sowie die Verschiebung des experimentell gemessenen Polarisationswinkel vom theoret. Wert läßt sich aus der Annahme erklären, daß sich das primäre Strahlenbündel aus einem Anteil zusammensetzt, dessen elektr. Vektor parallel zur Streuebene ist u. aus einem zweiten Anteil, dessen elektr. Vektor senkrecht dazu steht. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 405—08. St. Louis, Univ.)

BECKER.

**Alice H. Armstrong, William Duane und W. W. Stifler**, *Der Einfluß der Röhrenstellung und des Strahlers in einem Kasten auf das sekundäre Röntgenspektrum*. Während Verss. von COMPTON u. WOO (S. 1156), die von der Comptonschen Streutheorie geforderte Verschiebung der Wellenlänge bei der Streuung von Röntgenstrahlen ergeben hatten, zeigten die nach einer etwas anderen Versuchsanordnung ausgeführten Verss. von CLARK u. DUANE (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 41; C. 1924. I. 1742) das Auftreten einer Tertiärstrahlung, dagegen keinerlei Andeutung dieser Comptonverschiebung. Neue Verss. der Vff. klären diese Unstimmigkeit in dem Sinn auf, daß die Intensität der Sekundärstrahlung, welche den Comptoneffekt zeigt, weitgehend von den äußeren Bedingungen des Verss. abhängt. Befindet sich die Röntgenröhre u. der Sekundärstrahler in einem Kasten, dessen rückwärtiger Deckel, welcher der Blende zugekehrt ist, geschlossen ist, dann tritt die Linie, welche die Comptonverschiebung zeigt, neben der gestreuten Strahlung von der Wellenlänge des primären Strahls in meßbarer Intensität hervor. Wird dagegen der Deckel geöffnet, dann ist diese Linie nur noch andeutungsweise wahrnehmbar. Ist aber die Röntgenröhre ohne Kasten freistehend, dann tritt diese Comptonlinie überhaupt nicht auf. Selbst von dem Bau des Kastens (Blei- oder Holzverkleidung) ist ihre Intensität weitgehend abhängig. Diese Unterschiede in der Intensitätsverteilung der Streustrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Anordnung der Blenden und der Röhre können für die medizin. Technik von Bedeutung sein. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 374—79. HARVARD Univ.)

BECKER.

**Samuel K. Allison, George L. Clark und William Duane**, *Der Einfluß der Röhrenstellung und des Strahlers in einem Kasten auf das sekundäre Röntgenspektrum*. Vff. wiederholen den im vorst. Ref. beschriebenen Verss., indem sie

die Röntgenröhre u. den Sekundärstrahler einmal in einem Kasten einschließen, das andermal frei stehen lassen. Die Röntgenröhre u. das Spektrometer stehen in zwei verschiedenen Zimmern, durch deren Wand die Blende durchgeht. Auch hier zeigte sich bei Verwendung eines Schutzkastens um die Röhre, daß die Comptonlinie auftritt, u. zwar bei dieser Versuchsanordnung in einer stärkeren Intensität als die nicht verschobene Linie von der Wellenlänge des Primärstrahls. Stand die Röhre frei, dann war auch hier keine Andeutung der Linienverschiebung zu sehen. Wurde der Sekundärstrahler entfernt, dann zeigte sich dasselbe, nur entsprechend schwächeres Spektrum. Vf. schließt daraus, daß diese Linie, welche scheinbar die Comptonverschiebung andeutet, ihre Ursache in den Holzkasten hat, zumal sie dort liegt, wo die Tertiärstrahlung von C u. O liegen müßte u. sie deshalb als Tertiärstrahlung der Kastenwand gedeutet werden kann. (Proc. National Acad. Science Washington 10. 379—84. HARVARD Univ.) BECKER.

**W. Arkadiew**, *Magnetische Spektre von Eisen- und Nickeldrähten für zentimeterlange Hertzsche Wellen.* (Vgl. S. 1888.) Auf Grund der früher angegebenen Rechnungsregeln u. früherer Vers. z. T. anderer Autoren werden die Banden der magnet. Absorption aus den Absorptionskoeffizienten  $\gamma$  der Wellen an Drähten ermittelt. Aus der Form der Banden werden die Charakteristika der Elementarmagnete bestimmt. Die aus diesen sich ergebenden theoret. Permeabilitäts- u. Absorptionskurven werden mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung gefunden. Während die charakterist. Größen  $\lambda_0$ ,  $\theta$  u.  $\mu_\infty$  sehr veränderlich sind, zeigt z. B. der Maximalwert der magnet. Leitfähigkeit u. der Maximalwert von  $\sqrt{\mu/\lambda}$  eine geringere Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser. (Ztschr. f. Physik 28. 11—28. Moskau, Univ.) KYROPOULOS.

**Rudolf Ladenburg**, *Der quadratische elektrische Effekt an den D-Linien des Natriums in Absorption [inverser Starkeffekt].* Vf. gelang es einen kontinuierlichen selbstumkehrfreien Hintergrund für die zu beobachtende Absorptionserscheinung in einer Na-Quarzlampe mit He-Ne-Gemisch zu erzeugen. Als eigentliches Untersuchungsrohr diente ein hochevakuiertes, mit Na beschicktes u. schwach geheiztes Glasrohr, in dem zwischen engstehenden Kondensatorplatten elektr. Felder bis zur Stärke von  $160 \times 10^3$  Volt/cm erzeugt werden konnten. Die Absorptionslinien  $D_1$  und  $D_2$  werden bei Beobachtung  $\perp$  den Kraftlinien etwa gleich stark nach Rot verschoben, die  $\perp$  zum Feld schwingende Komponente von  $D_2$  wird wesentlich weniger verschoben als die parallele. Für diese beträgt die Verschiebung  $0,025 \text{ \AA}$  bei  $160 \times 10^3$  Volt/cm u. ist dem Quadrat der Feldstärke proportional. (Ztschr. f. Physik 28. 51—68. Breslau, Univ.) KYROPOULOS.

**H. Falkenhagen**, *Zum Paschen-Back-Effekt des H-Atoms.* Beobachtungen von  $H_\alpha$  u.  $H_\beta$  im magnet. Feld ergaben eine Aufspaltung jeder der beiden Dublett-komponenten in ein gewöhnliches Zeemantriplett. Mit wachsendem Magnetfeld rücken die beiden Triplets aufeinander zu um schließlich in ein einziges überzugehen. Vf. machte einen theoret. Deutungsversuch durch Berücksichtigung der bisher außer acht gelassenen Kernbeweglichkeit, vereint mit der relativist. Massenveränderlichkeit. Die Rechnungen selbst, die analog der astronom. Störungsrechnung durchgeführt wurden, werden nicht angegeben, sondern an einem vereinfachten Beispiel veranschaulicht. Sie führten zu dem Ergebnis, daß die Kernbeweglichkeit nicht zur Erklärung der experimentellen Befunde führt. Vf. schließt daraus, daß die Quantelung nicht bedingt period. Systeme noch unbekannt u. eingehender Unters. bedürftig. (Ztschr. f. Physik 28. 1—10. Köln.) KYROPOULOS.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie.

**B. Ed. Liesegang**, *Über die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen in Gelen unter Stromwirkung.* Die von ISGARISCHEW u. POMERANZEWA (Ztschr. f. Elektro-



chem. 29. 581; C. 1924. I. 1160) beobachtete „Trägheit“ der H<sup>+</sup>-Ionen beruht wohl darauf, daß das bei Spannungserhöhung verstärkte Konzentrationsgefälle an der Anode sich nicht momentan auf die ganze saure Strecke des Geles verbreitet, sondern mit der Diffusionsgeschwindigkeit. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 449.) BRK.

D'Arcy W. Thompson, *Das Schrumpfen von Gelatine*. Vf. sucht für die Hatscheckschen (S. 2011) Schrumpfungfiguren an *Gelatine* einen Vergleich zu ziehen mit den Figuren, die sich in Seifenblasen bilden, wenn die Seifenblasen sich in einem band- oder würfelförmig gebogenen Draht befinden. Die Gelatinefiguren zeigen Annäherung in ihrer Gestalt an die Seifenblasenfiguren. (Nature 114. 576. St. Andrews).

BECKER-ROSE.

Richard Lorenz und E. Wiedbrauck, *Über Adsorption*. V. *Über den Einfluß der Temperatur auf die Entgasung eines Adsorbers*. (IV. vgl. S. 1427.) Bei Unters. des Einflusses auf die Entgasung eines aus *Holzkohle* bestehenden Adsorbers, welcher mit einem Gemisch mehrerer Gase im Gleichgewicht ist, zeigte sich (z. B. bei H<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub>) ein Überschneidungspunkt in der Weise, daß der Adsorber mit steigender Temp. zuerst H<sub>2</sub> dann aber CO<sub>2</sub> abzugeben imstande sein kann. Und zwar ist H<sub>2</sub> schon bis etwa 125° fast vollständig von der Kohle abgegeben, während die CO<sub>2</sub>-Abgabe viel langsamer erfolgt. Bei 420° ist die Kohle vollständig entgast. Für jedes Gasgemisch gibt es eine experimentell feststellbare optimale Temp., unterhalb der das ausgetriebene Gas die größte Menge der leichteren, u. oberhalb der es den Hauptteil der schwereren Komponente enthält. Dieser Befund ist bei Gastrennungen von Bedeutung. Um einen Bestandteil des Gemisches möglichst rein zu isolieren, unterwirft man das schon angereicherte Gas wiederholt analogen Trennungsprozessen. Zur Durchführung des 2. Adsorptionsprozesses ist eine größere Gasmenge nötig, was eine mehrmalige Wiederholung der ersten Anreicherung bedingt. Eine mit einem niedrig prozentualen Bestandteile eines Gemisches gesätt. Kohle kann noch so viel von einem Gasgemisch aufnehmen, das den gleichen Bestandteil aber mit höherem Partialdruck enthält. Treibt man z. B. durch Erhitzen Gas aus einer Kohle in eine zweite mit dem gleichen Gasgemisch gesätt. über, so wird der in der ersten Kohle angereicherte Bestandteil infolge seines höheren Partialdruckes von der zweiten adsorbiert. — Nennenswerte Gas Mengen von höherem Partialdruck, als dem ursprünglichen von 57% entspricht, vermag die Kohle jedoch nicht aufzunehmen. Hierzu ist eine Modifizierung in dem Sinne notwendig, daß durch Entfernung eines Teils der adsorbierten Bestandteile die Oberfläche der einen Kohle freigelegt wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 324—32. Frankfurt a. M., Univ.)

JOSEPHY.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

Earl V. Shannon, *Ein dem Hudsonit ähnlicher Eisenamphibol aus Custer County, Idaho*. Der Amphibol ist dunkelgefärbt u. opt. zweiachsig.  $\alpha$  1,695,  $\beta$  1,702,  $\gamma$  1,712. Sehr stark pleochroit. von grünlichbraun über braungrün nach blaugrün. Aus der Analyse, die mit Analysen von Hudsonit u. Hastingit verglichen ist, geht die Verwandtschaft mit den beiden letzteren hervor. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 8. 323—24.)

ENSZLIN.

Adele Brauns und R. Brauns, *Die chemische Zusammensetzung von Harringtonit*. Genaue chem. u. opt. Unterss. ergeben, daß der Harringtonit als besonderes Mineral nicht existiert, u. daß die als Harringtonit angesprochenen Zeolithe zu *Thomsonit* bzw. *Faröelith* zu rechnen sind. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 545—48. Bonn, Univ.)

ENSZLIN.

Adele Brauns und R. Brauns, *Ein Kalkzeolith aus der Gruppe der Glimmerzeolithe vom Schellkopf bei Brenk (oberes Brohltal)*. Der Zeolith kommt in geringen

Mengen in einem sehr natronreichen Noseanphonolith in kleinen weißen, teils porzellanartigen, teils blättrigen Kugeln vor verwachsen mit Calzit. Er ist frei von Na u. F, arm an Al. Härte 2—3. D. 2,53. Nach der Analyse handelt es sich um einen reinen Kalkzeolith von der Zus.  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der zur Glimmerzeolithgruppe zu rechnen ist u. nach seiner Ausbildungsweise u. Spaltbarkeit *Radiophyllit* genannt werden kann. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 549—51. Bonn, Univ.)

ENSZLIN.

**Georg Kalb und Maximiliane Bendig**, *Ermikroskopische Untersuchung der Mineralreihe Silberglanz-Kupferglanz*. Es werden die hierher gehörigen Glieder *Jalpait*,  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ , u. *Stromeyerit*,  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ , beschrieben. Für das erste ist die Härte niedriger als Bleiglanz. D.  $6,765 \pm 0,003$ . Doppelbrechend mit pseudo-regulärer, oktaederähnlicher Form. Im Bogenlicht bilden sich auf dem Anschliff augenblicklich verstreute Silberpünktchen. Stromeyerit ist ebenfalls weicher als Bleiglanz, doppelbrechend, wird aber von Bogenlicht nicht angegriffen. D.  $6,260 \pm 0,003$ . Es werden die Eigenschaften der Reihe Silberglanz-Jalpait-Stromeyerit-Kupferglanz zusammengestellt. Außer diesen Mineralien bestehen noch Cu-haltiger Silberglanz u. Ag-haltiger Kupferglanz. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 516 bis 519. Köln, Univ.)

ENSZLIN.

**Elfriede Ammermann**, *Neue Mineralvorkommen des nordöstlichen Westfalens*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 577—80. Münster, Univ.)

ENSZLIN.

**Georg Frebold**, *Chalkographische Untersuchungen an Rammelsberger Erzen*. (Metall u. Erz 21. 445—56. Hannover, Techn. Hochsch.)

ENSZLIN.

**Karl Preclik**, *Über eine im Gebiete des Thayabatholithen bei Schattau (Mähren) beobachtete Mylonitbildung*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 583—90. Graz, Univ.)

ENSZLIN.

**E. Steinwachs**, *Untersuchungen an Eruptivgesteinen der östlichen arabischen Wüste Ägyptens*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 552—56. Münster [Westfalen], Univ.)

ENSZLIN.

**Antonio Messerschmitt**, *Die Verwertung der Pottasche enthaltenden Gesteine*. Die Pottasche, die in den vulkan. Gesteinen in Phonolit oder Leucit enthalten ist, wird nach Ansicht des Vfs. nicht genügend verwertet. Vf. ist es gelungen, durch Erhitzen eines Gemisches vulkan. — mit phosphathaltigen — Gesteins auf  $1250^\circ$  einen phosphor- u. kalihaltigen, leicht assimilierbaren Dünger zu erhalten. — Durch Erhitzen von Leucit unter Druck auf  $200^\circ$  mit der Lösung von Na-Salzen erhält Vf. reine K-Salze, z. B. durch Erhitzen mit  $\text{NaNO}_3$  erhält er  $\text{KNO}_3$ , das aus der konz. Lsg. auskristallisiert. Das sich hierbei als Nebenprod. bildende Na-Al-Silicat kann man zur Herst. von reinem Al oder Na-Alaun verwenden. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 431—34.)

GOTTFRIED.

**Richard Lang**, *Weiteres zur Sumpfmooornatur der Braunkohlen*. Vf. tritt der Auffassung von GOTTMAN (Braunkohle 22. 49), daß die Moore der Tertiärzeit keine Naßmoore gewesen u. nicht im, sondern über dem Grundwasserspiegel gebildet seien, entgegen. Vf. kommt auf Grund von Beobachtungen u. Überlegungen zu dem Schluß, daß entsprechend der bereits von POTONIÉ gemachten Feststellung, angenommen werden muß, daß die einstigen Moore, aus denen die Braunkohle hervorgegangen ist, echte Sumpfmooore waren. (Braunkohle 23, 493—98. 511—14. Halle a. S.)

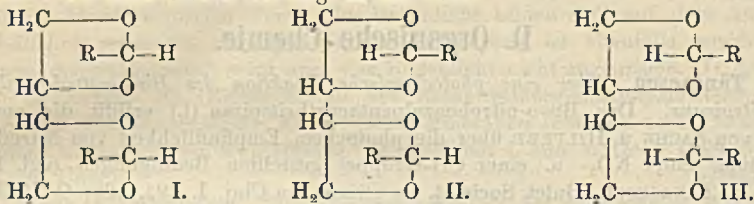
BIELENBERG.

**R. Nasini, C. Porlezza und A. Donati**, *Bericht über die chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des „Aqua Cinciano“*. Die physikal.-chem. Unters. der Quellwässer von Cinciano ergab: Trockenrückstand bei  $110^\circ$  1,272 g, bei  $180^\circ$  1,248 g pro Liter, D.<sup>15°</sup> 1,0003, E.  $-0,10^\circ$ , nach Korrektur für die  $\text{CO}_2$ -Verluste beim Aufbewahren usw.  $-0,13^\circ$ , osmot. Druck 1,2 at., osmot. Konz. pro Liter 54,64 Millimol., spezif. elektrolyt. Leitfähigkeit bei  $25^\circ$  0,00174 (nach KOHLRAUSCH),



durch Verseifung (alkoh. n./2 NaOH) von II., F. 145°, aus Bzl. umkrystallisiert, l. in W. u. fast allen üblichen Lösungsm. mit Ausnahme von Lg. u. PAe. — Mit Dimethylsulfat reagiert II. glatt, das Rk.-Prod. ist jedoch nicht zu reinigen. (Bulet. Societăt. de Ştiințe din Cluj 2. 111—20.) ZANDER.

**Dan Rădulescu und I. Tănăsescu, Über einen neuen Typ von Stereoisomerie. „Anti-“, „Amphi-“ und „Syn“-Formen der Dibenzalerythrite.** Bei den Acetalen des Erythrits sind der Theorie nach drei stereoisomere Formen, „syn“ (I.), „amphi“ (II.) u. „anti“ (III.) möglich. Von diesen drei Formen ist die Existenz von I. wegen räumlicher Behinderung unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich, von II. u. III. würde III. die stabilere Form sein. Dementsprechend geht II. bei Erhitzung auf 100—110° oder beim Sieden der Lsg. in III. über.



Versuche. *Anti-Bis-o-nitrobenzalerythrit*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus Erythrit (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , [1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ]) u. o-Nitrobenzaldehyd, Extraktion mit A., unl. Rückstand, weiße Nadeln aus Essigester, F. 238°, unl. in A. — *amphi-Bis-o-nitrobenzalerythrit*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus dem alkoh. Extrakt der ersten Rk., durch W. fällbar, gut entwickelte Krystalle aus A. oder Bzl., F. 163°, lichtempfindlich, geht bei Bestrahlung in das Nitrosoderiv. (vgl. vorst. Ref.) über. — *anti-Bis-m-nitrobenzalerythrit*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus Erythrit u. m-Nitrobenzaldehyd, Extraktion mit Essigester, unl. Rückstand farblose Nadeln aus Eg., F. 262—263°. — *amphi-Bis-m-nitrobenzalerythrit*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus der Essigesterextraktion der vorigen Rk., farblose Krystalle aus Chlf., F. 147°. — *anti-Bis-p-nitrobenzalerythrit*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ , aus Erythrit u. p-Nitrobenzaldehyd, Nadeln aus Nitrobenzol (l. hydrolysierbar), F. 280°, unl. in A., A., Bzl. u. Pyridin. Die amphi-Form wurde hierbei nicht beobachtet. (Bulet. Societăt. de Ştiințe din Cluj 2. 216—21.) ZANDER.

**H. Shipley Fry, Else L. Schulze und Helen Weitkamp, Die Abspaltung von Wasserstoff aus Kohlenstoffverbindungen. I. Die Umsetzung von Acetylen, Methylalkohol und Formaldehyd mit geschmolzenen kaustischen Alkalien.** Einige Rkk. deuten darauf hin, daß NaOH in geschmolzenen Zustände nicht nur dissoziiert nach:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ , sondern auch nach  $\text{HONa} \rightarrow \text{H}^+ + \text{ONa}^-$ , daß es zu gleicher Zeit als Säure u. als Oxydationsmittel wirkt. Die Unterss. von FEUCHTER (Chem.-Ztg. 38. 273; C. 1914. I. 1281) über B. von Acetaten u.  $\text{H}_2$  durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  auf geschmolzenes NaOH lassen den allgemeinen Verlauf von Rkk. nach Gleichung 1 voraussehen ( $\text{R} = \text{C}$ -haltiges Radikal). Polar läßt sich 1. nach 2. schreiben u. diese Gleichung findet ihr Analogon in dem Verh. von LiH bei der Hydrolyse, die nach den Unterss. von MOERS (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 113. 179; C. 1921. I. 557) nach 3. verläuft. Es ergibt sich also, daß H unter gewissen Bedingungen sowohl + als auch - reagieren kann. Die nachstehend beschriebenen Verss. wurden unternommen, um nachzuweisen, daß Radikale  $\text{OM}^-$  ( $\text{M} = \text{Na}$  oder  $\text{K}$ )  $\text{H}^-$ , der an C gebunden ist, ersetzen können, wobei die C-Verbb. unter Abspaltung von  $\text{H}_2$  oxydiert werden. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die Verss. von FEUCHTER (l. c.) wiederholt, indem  $\text{C}_2\text{H}_2$  durch ein auf 300—325° erhitztes Gemisch von KOH + NaOH geleitet wurde (4 l pro Stde.). Flüchtige Verbb. wurden hierbei nicht erhalten. Die entwickelten Gase  $\text{H}_2$  u.  $\text{CH}_4$  wechselten bei verschiedenen Verss., sie bildeten sich im Verhältnis 8 : 1 bis 1 : 1, kleine Mengen

1.  $R(H)_n + nHONa = R(ONa)_n + nH_2$ ;
2.  $R^+H^- + H^+OH^- = R^+ONa^- + H^+H^-$ ;
3.  $Li^+H^- + H^+OH^- = Li^+OH^- + H^+H^-$ ;
4.  $HC \equiv CH + 2HONa = CH_2 = C(ONa)_2H$ ;
5.  $CH_3 - C(ONa)_2H + HONa = CH_3 \cdot C(ONa)_3 + H_2$ ;
6.  $CH_3 \cdot C(ONa)_3 + HONa = CH_4 + C(ONa)_4$ ;
7.  $C_2H_2 + 4NaOH = H_2 + CH_4 + C(ONa)_4$ ;
8.  $CH_3OH + NaOH = CH_3ONa + H_2O$ ;
9.  $CH_3ONa + HONa = CH_2(ONa)_2 + H_2$ ;
10.  $CH_2(ONa)_2 + HONa = CH(ONa)_3 + H_2$ ;
11.  $CH(ONa)_3 + HONa = C(ONa)_4 + H_2$ ;
12.  $C(ONa)_4 + H_2O = Na_2CO_3 + 2NaOH$ ;
13.  $CH_3OH + 2NaOH = Na_2CO_3 + 3H_2$ ;
14.  $OCH_2 + 2HONa = OC(ONa)_2 + 2H_2$ .

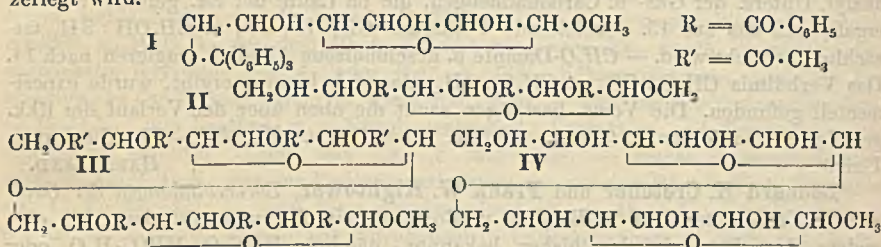
ungesätt. KW-stoffe wurden nachgewiesen. Das feste Reaktionsprod. bestand nicht, wie FEUCHTER fand, aus Acetaten (Gleichung 4 u. 5), sondern diese hatten sich nach 6. in *Carbonate* umgewandelt. Der sich aus 4.—6. ergebende Gesamtverlauf der Rk. erfolgt nach 7. Stöchiometr. Beziehungen, die sich aus 7. ergeben müßten, konnten im Laufe der Verss. nicht festgestellt werden. Eine weitere Zers. des  $C_2H_2$  ergibt sich außerdem nach  $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$ , wodurch quantitative Unterss. erschwert werden.

Bei Einw. von  $CH_3OH$ -Dämpfen auf geschmolzenes  $KOH + NaOH$  können Rkk. 8—12 eintreten, der Gesamtverlauf würde durch 13. ausgedrückt werden. Die analyt. Unters. der Gas- u. Carbonatmengen, die im Laufe der Rk. gebildet wurden, ergab, daß das aus 13. abzuleitende Verhältnis  $CH_3OH : CO_2$  u.  $CH_3OH : 3H_2$  tatsächlich erreicht wird. —  $CH_2O$ -Dämpfe u. geschmolzene Alkalien reagieren nach 14. Das Verhältnis  $CH_2O : CO_2$  u.  $CH_2O : 2H_2$ , das sich hieraus ergibt, wurde experimentell gefunden. Die Verss. bestätigen somit die oben über den Verlauf der Rkk. geäußerten Ansichten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2268—75. Cincinnati, Univ.)  
HABERLAND.

Leonard H. Gretcher und Frank W. Hightower, *Borverbindungen der Oxalsäure*. Vff. stellten aus K-Bioxalat u. Borsäure ein *K-Borooxalat* dar, das eine andere Zus. hat, als das bisher bekannte, nämlich  $KHC_2O_4 \cdot H_2BO_3 \cdot H_2O$  oder  $KHC_2O_4 \cdot H_3BO_3$ ; es ist l. in W., unl. in organ. Lösungsmm.; Bor kann durch Behandeln mit k. A. (95%) ausgewaschen werden. Eine bisher nicht beschriebene Verb. von Bor- u. Oxalsäure,  $H_2C_2O_4 \cdot H_3BO_3 \cdot 2H_2O$ , wurde ebenfalls dargestellt u. analysiert. Esterstruktur liegt bei diesen Verb. sicher nicht vor. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 625—28. Pittsburgh [Penns.] Univ.)  
DIETZE.

Burckhardt Helferich und Johanna Becker, *Synthese eines Disaccharid-glucosids*. (Vgl. HELFERICH, SPEIDEL u. TOELDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 766; C. 1923. I. 1166.)  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylglucosid reagieren mit *Triphenylchlormethan* in Pyridin unter bestimmten Bedingungen in der Weise, daß nur eine Triphenylmethylgruppe in das Molekül des Glucosids eintritt, vermutlich in Stellung 6 (I). Zur weiteren Unters. wird in dieser Arbeit lediglich das leichter zugängliche Deriv. des  $\alpha$ -Methylglucosids verwendet. Die 3 freien OH-Gruppen lassen sich leicht durch Methylierung oder Acylierung nachweisen. Die Acylderiv. liefern bei alkal. Verseifung I zurück, bei vorsichtiger saurer Verseifung dagegen erhält man unter Lösung der Triphenylmethylgruppe aus dem *Tribenzoylderiv.*, nicht aber aus dem Triacetylderiv., ein einheitliches, krystallisiertes *Tribenzoyl- $\alpha$ -methylglucosid* (II), dessen freie OH-Gruppe durch Methylierung oder Acylierung ebenfalls leicht nachweisbar ist. Formel II gilt selbstverständlich nur unter der Voraussetzung, daß Formel I richtig ist u. bei der Hydrolyse keine Acylwanderung stattgefunden hat. Die *p*-Toluolsulfoverb. von II liefert bei vorsichtiger Verseifung ein krystallisiertes *p*-Toluolsulfo- $\alpha$ -methylglucosid, dessen Abbau zur entsprechenden Toluolsulfo-glucose nicht gelang. — Das Methylderiv. von II liefert bei der Verseifung ein

amorphes *Methyl- $\alpha$ -methylglucosid*, aus dem eine ebenfalls amorphe *Methyl-d-glucose* erhalten wurde, deren opt. Verh. u. deren Osazon den Beweis für die Nicht-identität mit der Irvineschen 3-Methyl-d-glucose aus Diacetonglucose erbrachte. Demnach kommt für die Stellung des Methyls lediglich noch das OH in 5 in Frage. — Die Umsetzung von II mit Acetobromglucose, die zu einem Disaccharidglucosid führen soll, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, die in erster Linie darin bestehen, daß Acetobromglucose allein schon mit  $Ag_2O$  zu einem Disaccharid kondensiert wird, 2. das bei der Rk. entstehende W. die Acetobromglucose in Tetracetylglucose überführt. Diese Hindernisse lassen sich durch Anwendung eines großen Überschusses von II zum Teil, u. auch nur dann überwinden, wenn als Lösungsm. Chlf. oder  $CCl_4$  verwendet werden. In Ä., Bzl. oder Aceton gelingt die Synthese nicht. Ferner scheint die Darstellungsweise u. die Form des  $Ag_2O$  dabei eine Rolle zu spielen. Das so gewonnene *Tetraacetyl- $\beta$ -glucosid-tribenzoyl- $\alpha$ -methylglucosid* (III) läßt sich glatt zu dem  *$\alpha$ -Methylglucosid einer Diglucose* verseifen, dessen Spaltbarkeit durch Emulsin für die Konst. eines  $\beta$ -Glucosido- $\alpha$ -methylglucosids ( *$\alpha$ -Methylgentiobiosids?*) (IV) spricht. Von der  $\alpha$ -Glucosidase untergäriger Bierhefe, die  $\alpha$ -Methylglucosid u. das oben angeführte Methyl- $\alpha$ -methylglucosid glatt aufspaltet, wird das neue Disaccharidglucosid auffallender Weise nicht angegriffen, im Gegensatz zu  $\beta$ -Methylmaltosid, das von Emulsin in Maltose u.  $CH_3OH$ , von  $\alpha$ -Glucosidase in Glucose u.  $\beta$ -Methyl-d-glucosid zerlegt wird.



Versuche. *Triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*,  $C_{26}H_{38}O_8$  (I), aus 1 Teil  $\alpha$ -Methylglucosid u. 1,4 Teilen Triphenylchlormethan in 8 Teilen reinstem, wasserfreiem Pyridin unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 1 Stde. bei  $100^\circ$  oder, in schlechterer Ausbeute, 24 Stdn. bei Zimmertemp., [mit W. gefüllt, gut damit ausgewaschen, aus A. Nadeln mit 1,5 Mol. Krystallalkohol. F. bei raschem Erhitzen ca.  $80^\circ$ , getrocknet F.  $151$ — $152^\circ$ . Das A.-haltige Prod. zeigt  $[\alpha]_D^{15} = +72,8^\circ$ , das getrocknete  $[\alpha]_D^{10} = +86,3^\circ$ , beide in Pyridin. Aus Essigester sehr feine Nadeln vom F.  $138$ — $140^\circ$  mit wechselnden Mengen Krystallf. Ll. in Chlf., Aceton, Bzl., weniger in  $CH_3OH$ , A., wl. in Ä., fast unl. in PAe. u. W. — *Triphenylmethyl- $\beta$ -methyl-d-glucosid* (I) wurde analog dargestellt; aus A. Nadeln F.  $50^\circ$  mit Krystallalkohol, F. (getrocknet)  $105$ — $109^\circ$ . — *Trimethyl-triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*,  $C_{28}H_{34}O_8$ , durch Methylierung mit  $CH_3J$  u.  $Ag_2O$  in sd. Bzl.; aus Lg. schwach gelbliche, sehr hygroskop. Flocken. Spaltet bei der Verseifung mit 1,2% ig. methylalkoh. HCl die Triphenylmethylgruppe als Triphenylcarbinolmethyläther ab. — *Triacetyl-triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*,  $C_{32}H_{34}O_9$ , dargestellt mit Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemp., aus A. oder Lg. Nadeln vom F.  $136^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +136,9^\circ$  (Pyridin), sil. in A., Chlf., Aceton, wl. in Ä., PAe., unl. in W. Durch 0,06% ig. HCl in  $CH_3OH$  wurden bei  $0^\circ$  in 12 Stdn. die Triphenylmethyl- u. die Acetylgruppen abgespalten, mit methylalkoh.  $NH_3$  wird I regeneriert. — *Tribenzoyl-triphenylmethyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*,  $C_{47}H_{40}O_9$ , aus I in Pyridin mit Benzoylchlorid bei Zimmertemp. oder ohne Isolierung von I durch direkte Benzoylierung der Reaktionsf. aus  $\alpha$ -Methylglucosid u. Triphenylchlormethan. Aus Essigester

mit A. Nadeln vom F. 171° u.  $[\alpha]_D^{17} = +100,3$  (Pyridin). In einem Falle wurde beim Umlösen des Rohprod. aus A. ein Prod. vom F. 108—110° von gleicher Zus. erhalten, das sich indessen durch Umkrystallisieren aus A. u. Animpfen mit dem hochschm. Präparat in dieses überführen ließ (augenscheinlich Krystallisomerie). Ll. in Bzl., Chlf., weniger in Ä., CH<sub>3</sub>OH, A., swl. in PAe., Lg. — *Tribenzoyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> (II), aus vorst. Verb. mit einer bei 0° gesätt. HCl-Chlf.-Lsg., nach 1/2 Stde. mit eiskalter KHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert. Aus A. Krystalle von  $[\alpha]_D^{17} = +131,4^0$  (Pyridin), wl. in PAe., Lg., sonst all. — Daraus mit Benzoylchlorid in Pyridin *Tetrazobenzoyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>, vom F. 105°. — *Methyl-tribenzoyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>, aus II mit sd. CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O (6 Stdn.), aus wenig A. Nadeln vom F. 116—117°,  $[\alpha]_D^{20} = +116,4^0$  (Pyridin), durchweg ll. — *Methyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. mit bei 0° gesätt. methylalkoh. NH<sub>3</sub> 2,5 Tage bei Zimmertemp. Trennung von Benzoesäure u. Benamid durch wiederholtes Extrahieren mit W. u. Eindampfen. — *6(?) $\alpha$ -Methyl-d-glucose*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. mit 10% ig. HCl 2 Tage bei Zimmertemp. dann 1/2 Stde. auf 100°, mit BaCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit A. extrahiert, gelblicher Syrup.  $[\alpha]_D^{21} = +80,1^0 \rightarrow +66,3^0$  (W.) — *6(?) $\alpha$ -Methyl-d-glucosazon*, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Pyridin mit W. sehr feine gelbe Nadeln vom F. 177° u.  $[\alpha]_D^{25} = -70,3^0 \rightarrow -46,9^0$  (A.). Das zum Vergleich aus Diacetonglucose dargestellte 3-Methylglucosazon zeigte den F. 164—166° u.  $[\alpha]_D^{23} = -75,4^0 \rightarrow -38,6^0$  (A.). — *6(?) $\alpha$ -p-Toluolsulfo-tribenzoyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>O<sub>11</sub>S, aus A. Nadelchen vom F. 166° u.  $[\alpha]_D^{21} = +89,7^0$  (Pyridin), zl. in Essigester, Chlf., Bzl., wl. in CH<sub>3</sub>OH, A. — *6(?) $\alpha$ -p-Toluolsulfo- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S, aus vorst. Verb. mit bei 0° gesätt. methylalkoh. NH<sub>3</sub> 4 Tage bei Zimmertemp., aus W. Prismen vom F. 55—58° mit 2,5 H<sub>2</sub>O.  $[\alpha]_D^{22} = +98,1^0$  (Pyridin),  $[\alpha]_D^{80} = +69,7^0$  (W.) Ll. in A., Essigester, Aceton. — *6(?) $\alpha$ -(Tetraacetyl- $\beta$ -glucosido)-tribenzoyl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>O<sub>18</sub> (III), aus 35 g II in 70 cem trockenem CCl<sub>4</sub> mit 7 g Acetobromglucose u. 7 g Ag<sub>2</sub>O 3 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt, CCl<sub>4</sub> im Vakuum entfernen, in A. gelöst, in viel Eiswasser einlaufen lassen, dabei Nd. eines Gemisches von II u. III. Trennung durch wiederholte Krystallisation aus gew. A. Glänzende Nadeln vom F. 152° u.  $[\alpha]_D^{24} = +50,5^0$  (Pyridin). — *6(?) $\alpha$ -( $\beta$ -d-Glucosido)- $\alpha$ -methyl-d-glucosid*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (IV), aus vorst. Verb. mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> bei Zimmertemp. Aus A. bei 0° klare, hygroskop. Krystallkrusten mit 1 Mol. A., das erst im Vakuum bei ca. 142° entweicht. F. 102° (starke Gasentw.), nach nochmaligem Trocknen im Schmelzpunktröhrchen F. 120°. Die bei Zimmertemp. getrocknete Substanz zeigt  $[\alpha]_D^{24} = +59,4^0$  (W.), bei 142° getrocknet  $[\alpha]_D^{28} = +61,88^0$ , sl. in W., sonst wl. bis unl.

Mit Wiegand.  *$\beta$ -Methylmaltosid*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>, aus Heptacetylmethylmaltosid mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> 20 Stdn. bei Zimmertemp. Aus A. + A. Krystalle mit 1H<sub>2</sub>O.  $[\alpha]_D^{19} = +76^0$  (W.), wasserfrei  $[\alpha]_D^{19} = +78,8^0$ . Die wasserfreie Substanz beginnt gegen 105° zu sintern u. zers. sich bei 155°. (LIEBIGS Ann. 440. 1—18. Frankfurt a. M., Univ.)

OHLE.

P. Karrer und K. Nishida, *Über Alkalicellulose*. Messungen der Alkalif Aufnahme durch Watte wurden so ausgeführt, daß die Alkalikonz. der Lauge vor u. nach der Einlage der Cellulose durch Titration aliquoter Flüssigkeitsmengen ermittelt wurde. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß man nur verhältnismäßig wenig voluminöse Watte in einer gegebenen Laugenmenge homogen durchtränken kann. Mitgeteilte Verss. zeigen kein Anwachsen der von Cellulose aufgenommenen Menge NaOH, wenn die Stärke der Lauge von 20—43% abgeändert wird. Beobachtete Schwankungen im NaOH-Gehalt der Alkaliwatte (13—15,5%) werden zum mindesten teilweise auf die Fehlerquellen der Best. zurückgeführt, denn sie weisen keine sichtbaren Regelmäßigkeiten auf. Da eine Formel C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>·NaOH auf 100 g Cellulose

etwa 12.34 g NaOH verlangt, liegen die beobachteten Werte nicht weit davon entfernt. Es konnte nicht der geringste Anhaltspunkt dafür gefunden werden, daß die Alkaliaufnahme der Cellulose mit steigender Laugenkonz. der Zus.  $C_6H_{10}O_2 \cdot NaOH$  zustrebt. (Cellulosechemie 5. 69—70. Beilage zu Papierfabrikant 22.) Sü.

**Fr. Fichter**, *Elektrochemische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Übersicht über Vfs. Erfahrungen. Vf. betrachtet anod. Sauerstoff als das stärkste aller Oxydationsmittel. Selbst Bzl. wird leicht von ihm oxydiert, aber wegen seiner Unlöslichkeit in geeigneten Elektrolyten sind die Oxydationsprodd. kaum faßbar, da sie selbst sich viel leichter lösen u. daher sofort weiter zu Oxalsäure, Ameisensäure, CO u.  $CO_2$  oxydiert werden. Vf. nimmt an, daß die Rk. mit der Einführung von OH, d. h. B. von Phenolen, beginnt. Ohne Diaphragma kann Chinon isoliert werden, da es dann an der Kathode zu Hydrochinon reduziert u. dadurch geschützt wird. — Aus Phenol wird mit 0,25 Amp./qdm an Anode Hydrochinon mit 23% Stromausbeute erhalten. Hydrozimsäure in  $H_2SO_4$  an  $PbO_2$ -Anode gibt p-Oxyhydrozimsäure, Zimsäure an Pt-Anoden Hydrochinoncarbonsäure, gleichzeitig wird diese aber teilweise weiteroxydiert zu Chinon bezw. (durch kathod. Red.) Hydrochinon unter Abspaltung des COOH. Ähnlich gibt m-Kresolmethyläther Toluchinon. Aus m-Xylol, oder reichlicher aus m-Xylenol, entsteht p-Xylochinon; die Rk. erfolgt durch Umlagerung intermediärer Chinole (BAMBERGER). Neben diesen Rkk. tritt, bei genügend kleiner Stromdichte, an Phenolen auch Kernverknüpfung ein zu verschiedenen Dioxydiphenylen usw. sowie höhermolekularen, nicht definierbaren Prodd. — Während HILPERN (Ztschr. f. Elektrochem. 4. 89) angab, daß Azobenzol Tetraoxyazobenzol gäbe, findet Vf. nur B. von p-Azophenol u. Diphenyldisazophenol, die über Azoxybenzol vor sich geht. — Daß Toluol in Aceton u. wss.  $H_2SO_4$  anod. Benzaldehyd gibt, wurde früher dadurch erklärt, daß die anod. Oxydation schwächer wirke als chem. Mittel, die Benzoesäure liefern. Nach Vf. ist das Gegenteil der Fall: Die Rk. erklärt sich dadurch, daß die entstehende Benzoesäure gleich weiter, schließlich zu  $CO_2$  u. W., oxydiert wird, während der Benzaldehyd infolge seiner geringeren Löslichkeit länger geschützt bleibt; er bildet außerdem Superoxyde u. erhöht dadurch noch das Oxydationspotential, dem die Säure anheimfällt. — p-Nitrotoluol gibt nach ELBS p-Nitrobenzylalkohol; Vf. erklärt dies dadurch, daß die weitere Oxydation den Benzolkern zerstört u. daher nur der Nitroalkohol gefaßt wird. Toluol wird bei geringer Stromdichte auch im Kern oxydiert unter B. von Chinon u. Toluchinon. — Während 1-Phenyl-3-methylpyrazol mit  $KMnO_4$  in  $H_2SO_4$  3-Methylpyrazol, in  $K_2CO_3$  1-Phenylpyrazol-3-carbonsäure bildet, entsteht an  $PbO_2$ -Anoden in  $H_2SO_4$  Chinon, in  $K_2CO_3$  an Pt-Anode Pyrazol-3-carbonsäure. Anod. Sauerstoff wirkt also auch hier weitaus stärker.

Elektrochem. Chlorierung von Toluol setzt bei niedriger Stromdichte (bis 1 Amp./qdm) nur im Kern ein, bis zu Trichlortoluol; bei höherer Stromdichte wird auch das  $CH_3$  angegriffen unter B. von Dichlormethylpentachlorbenzol u. Hexachlorbenzol. — Zur elektrochem. Oxydation von o-Toluolsulfamid zu Saccharin ist die Vorschrift von F. VON DER HEYDEN (D.R.P. 85491, erloschen 1901) ganz unbrauchbar. Vf. u. H. LÖWE (Brit. Pat. 174913) erreichen sie mit Pt-Anode u. Pb-Kathode ohne Diaphragma in  $Na_2CO_3$ -Lsg. mit 75% Ausbeute. — Allgemein erklärt Vf., daß das Schrifttum über org. Elektrochemie von Fehlern wimmelt. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 20 Seiten. Basel. Sep.) ARNDT.

L. Charles Raiford und John R. Couture, *Die Rolle des Acylgewichts bei der Wanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff*. II. (I. vgl. RAIFORD u. GREIDER, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 430; C. 1924. I. 1924; vgl. auch vorst. Ref.) Bei Wiederholung der Verss. von AUWERS u. EISENLOHR (LIEBIGS Ann. 369. 209 [1909]) über die Acylierung von 2-Amino-4-methylphenol wurden je nach der Reihenfolge, in welcher  $C_6H_5CO$  oder  $CH_3CO$  eingeführt wurde, zwei verschiedene Diacylderiv.



erhalten; jedes von ihnen gab bei der Hydrolyse eine Mischung von *2-Acetyl- u. 2-Benzoylamino-4-methylphenol*; während der Verseifung muß demnach eine teilweise Umlagerung der Acylreste stattgefunden haben. — Durch Benzoylieren von *2-Propionylamino-4,6-dibromphenol* wurde dasselbe Prod. erhalten, das durch Einw. von  $C_6H_5COCl$  auf *2-Benzoyl-amino-4,6-dibromphenol* entsteht. Hydrolyse dieser beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Verb. gab ein Gemisch von *2-Propionyl- u. 2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol*; hieraus ist zu schließen, daß bei der B. des Diacylderiv. schon ein Gemisch entstanden ist infolge des Bestrebens der Acylreste an die bas. Gruppe des Mol. zu treten. — *2-Caproylamino-4,6-dibromphenol* +  $C_6H_5COCl$  gibt *2-Caproylamino-4,6-dibromphenylbenzoat*, durch Einw. von Caproylehlorid auf *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol* entsteht der *Capronsäureester des 2-Benzoyl-amino-4,6-dibromphenols*; jeder dieser beiden Ester gibt bei der Hydrolyse ein Gemisch von *2-Benzoyl- u. 2-Caproylamino-4,6-dibromphenol*; es hatte also während der Verseifung eine teilweise Umlagerung stattgefunden. Die B. der beiden verschiedenen Diacylderiv. zeigt jedoch, daß das gleich schwere  $C_6H_5CO$ -u. Caproylradikal sich bei der Einführung in das Aminophenol nicht verdrängen. — Im Gegensatz zu  $C_6H_5CO$  verdrängt das Caproylradikal an N sitzendes  $CH_3CO$  nicht. Aus *2-Acetylamino-4,6-dibromphenol* wurde mittels Caproylehlorid ein anderes Prod. erhalten als durch Acetylieren von *2-Caproylamino-4,6-dibromphenol*; Hydrolyse der beiden Ester gab ein Gemisch der *2-Acetyl- u. 2-Caproylamino-4,6-dibromphenole*. — Einw. von  $p-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$  auf *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenol* ebenso die umgekehrte Einführung der Säureradikale in die Base gab dieselbe Verb.: *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenyl-p-nitrobenzoat*. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, insofern, als das leichtere u. weniger saure  $CH_3CO$ -Radikal nicht durch das schwerere u. stärker saure  $p-NO_2 \cdot C_6H_4CO$ -Radikal vom N abgedrängt wird. — Einführung von  $C_6H_5CO$  u.  $p-NO_2 \cdot C_6H_4CO$  in *2-Amino-4,6-dibromphenol* gab, gleichgültig in welcher Reihenfolge die Substitution stattfand, stets den *p-Nitrobenzoesäureester des 2-Benzoylamino-4,6-dibromphenols*; in diesem Falle muß, falls  $p-NO_2 \cdot C_6H_4CO$  zuerst eingeführt wurde, eine Wanderung dieses Radikals von N nach O stattgefunden haben, es hat das leichtere u. weniger saure Radikal das schwerere u. stärker saure verdrängt. — Acetylierung von *2-m-Nitrobenzoylamino-4-methyl-6-bromphenol* sowie Einw. von  $m-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$  auf das *2-Acetylamino-deriv.* desselben Phenols führte zu anscheinend ident. Verb., diese gaben beim Verseifen zwei verschiedene Acylaminophenole: Vff. nehmen an, daß die Diacylderiv. eine Gleichgewichtsmischung waren, entstanden durch teilweise Acylwanderung während der Acylierung. Bei Einführung von  $CH_3CO$  u.  $p-Cl \cdot C_6H_4CO$  in *2-Amino-4-methyl-6-bromphenol* entstanden, gleichgültig in welcher Reihenfolge die Einführung vollzogen wurde, ident. Verb.: *2-p-Chlorbenzoylamino-4-methyl-6-bromphenylacetat*, ein Zeichen dafür, daß in diesem Falle das schwerere u. stärker saure Radikal das entgegengesetzte Eigenschaften zeigende  $CH_3CO$ -Radikal verdrängt hatte. — Behandlung von *2-Amino-4,6-dibromphenol* mit  $p-Cl$ - u.  $p-NO_2 \cdot C_6H_4COCl$  gab in beiden Fällen den *p-Nitrobenzoesäureester des 2-p-Chlorbenzoylamino-deriv.* Bei dem Vers., bei dem das  $p-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO$ -Radikal zuerst eingeführt wurde, muß dieses demnach durch das  $Cl$ -haltige Radikal von N nach O verdrängt worden sein. Zusammenfassend läßt sich auf Grund der geschilderten Ergebnisse sagen, daß eine allgemeine gültige Regel bezgl. der Wanderung von Acylradikalen von N nach O sich nicht aufstellen läßt. Weder das relative Gewicht noch die Acidität des Radikals sind ausschlaggebend für die Möglichkeit einer Wanderung. Die Umlagerung kann sowohl während der Acylierung als auch während der Verseifung eintreten. Größeres Gewicht des Fettsäureradikals, das gemeinsam mit  $C_6H_5CO$  eingeführt wird, wirkt auf die Verdrängung des leichteren durch das schwerere Radikal hindernd. Einführung einer  $NO_2$ -Gruppe in  $m$ - oder  $p$ -Stellung in das  $C_6H_5CO$ -Radikal schwächt

seine Fähigkeit Acetyl vom N abzudrängen, besonders tritt dies bei der *p*-NO<sub>2</sub>-Verb. hervor. *p*-ständiges Cl hat diesen Einfluß auf das C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-Radikal nicht.

Versuche. *Diacetylverb. des 2-Amino-4-methylphenols* aus dem Aminophenol durch  $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen mit Na-Acetat + überschüssigem Acetanhydrid. — *N-Acetylderiv. des Aminomethylphenols* aus vorigem durch Hydrolyse, F. 158°. Durch Benzoylieren entsteht ein *Acetylbenzoylderiv.*, aus A. weiße Nadeln, F. 147°; durch Verseifen hieraus: *2-Benzoylamino-4-methylphenol*, unl. in W., aus A. Tafeln, F. 191° u. *2-Acetylamino-4-methylphenol*, aus W. Nadeln, F. 158°. — Durch Acetylieren von *2-Benzoylamino-4-methylphenol* wurde ein *Acetylbenzoylderiv.* erhalten, F. 135°; Mischung mit dem *Diacetylderiv.* vom 147° gibt F.-Depression; durch Verseifung entstehen die beiden vorhergenannten Mono-N-acylderiv. — *Propionsäureester des 2-Propionylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. weiße Nadeln, F. 162°. Wird bei der Acylierung des Aminophenols ein großer Überschub an Propionanhydrid angewandt, so entsteht der *Propionsäureester des 2-Dipropionylamino-dibromphenols*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Bzl. Prismen, F. 153°. — *2-Propionylamino-4,6-dibromphenol*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Bzl. oder A. Nadeln, die beim Stchen lila werden, F. 88°. — *Propionylbenzoylderiv. des 2-Amino-4,6-dibromphenols*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, durch Benzoylieren des vorigen oder aus dem *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol*, aus A. weiße Nadeln, F. 182°. Geht durch Hydrolyse über in *2-Benzoylamino-4,6-dibromphenol*, aus A. Nadeln, F. 198° u. das *2-Propionylamino-4,6-dibromphenol*, aus A. Nadeln, F. 111°. — *2-Caproylamino-4,6-dibromphenol*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. weiße Nadeln, F. 111°. — *2-Caproylamino-4,6-dibromphenol*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. durch Verd. mit W. weiße Nadeln, F. 70—71°. — *Benzoessäureester des 2-Caproylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Chlf. Nadeln, F. 137°. — *Capronsäureester des 2-Benzoylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus Chlf. + Lg. weiße Nadeln, F. 137°. — *Capronsäureester des 2-Acetylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. F. 120°. — *Essigsäureester des 2-Caproylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 133°. — *2-Acetylamino-4-methyl-6-bromphenyl-p-nitrobenzoat*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br, aus A. F. 206°. — *2-p-Nitrobenzoylamino-4-methyl-6-bromphenol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, aus A. F. 190°. — *Triacetylderiv. des 2-Amino-4-methyl-6-bromphenols*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NBr, aus Bzl. Prismen, F. 109°. — *p-Nitrobenzoessäureester des 2-Benzoylamino-4,6-dibromphenols*, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Eg. Nadeln, F. 246°, unl. in A., Bzl., Chlf. — *2-p-Nitrobenzoylamino-4,6-dibromphenol*, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus A. gelbbraune Nadeln, F. 241°. — *Acetyl-m-nitrobenzoylderiv. des 2-Amino-4-methyl-6-bromphenols*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br, aus A. Nadeln, F. 190°; bei der Verseifung entsteht das *N-Acetylderiv.* (F. 129°) u. *2-m-Nitrobenzoylamino-4-methyl-6-bromphenol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br, aus A. hell braungelbe Nadeln, F. 190°. — *2-p-Chlorbenzoylamino-4-methyl-6-bromphenol*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NClBr, aus 50%ig. A. Krystalle, F. 166°. — *Essigsäureester des 2-p-Chlorbenzoylamino-4-methyl-6-bromphenols*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NClBr, aus A. + Lg. Nadeln, Sinterb bei 180°, F. 196°. — *2-p-Chlorbenzoylamino-4,6-dibromphenol*, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NClBr<sub>2</sub>, aus A. F. 209—210°. — *p-Nitrobenzoessäureester des vorigen*, C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>ClBr<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>COOH F. 276. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2305—18. Iowa City, Univ.)

HABERLAND.

L. Chas. Raiford und Chas. M. Woolfolk, *Sterische Hinderung bei der Acylwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff*. (Vgl. RAIFORD u. GREIDER, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 430; C. 1924. I. 1924 sowie S. 2331.) Es wurde der Einfluß von sowohl zur NH<sub>2</sub>- als auch OH-Gruppe o-ständigem Br auf die Acylwanderung in o-Aminophenolen untersucht. *2-Amino-3,6-dibrom-4-methylphenol* (eine Verb., die auf Grund ihrer Darst. [ZINCKE, Journ. f. prakt. Ch. 61. 564 (1900)] eventuell auch *2-Amino-4-methyl-5,6-dibromphenol* sein kann) wurde acetyliert, durch Hydrolyse entstand aus diesem *Diacetylderiv.* *2-Acetylamino-3,6-dibrom-4-methylphenol*, das durch Benzoylierung *2-Benzoylamino-3,6-dibrom-4-methylphenylacetat* (I) gab; hieraus

entstand durch Hydrolyse ein N-Benzoylderiv. Dieses gleiche Deriv. wird erhalten durch Benzoylieren der freien Base. Durch Acetylieren entsteht aus beiden N-Benzoylderivv. wieder I. Es hat demnach bei dieser Rk. eine Wanderung von  $C_6H_5CO$  an N u. von  $CH_3CO$  an O stattgefunden. Da wegen der nicht sicher feststehenden Konst. der Base Schlüsse über den Einfluß des Br nicht gezogen werden konnten, wurde 2-Amino-3,5,6-tribrom-4-methylphenol acetyliert; dieses Diacetylderiv. gab bei der Hydrolyse das 2-Acetylaminoderiv., das bei der Benzoylierung 2-Benzoylamino-3,5,6-tribrom-4-methylphenylacetat lieferte; durch Hydrolyse liefert letztere das N-Benzoylderiv. u. anscheinend einen kleinen Teil des N-Acetylderiv. Die Konst. dieser Verbb. wurde wie im vorigen Falle nachgewiesen. Es ergibt sich aus den Verss., daß die Ggw. der beiden Br-Atome die Acylwanderung nicht gehindert hat. Die gleichen Ergebnisse wurden mit dem Diacetylderiv. des 2-Amino-3,4,5-tribrom-6-methylphenols erhalten; durch Benzoylierung von 2-Acetyl-amino-3,4,5-tribrom-6-methylphenol findet Wanderung von  $CH_3CO$  nach O statt, die  $C_6H_5CO$ -Gruppe tritt an N, das entstehende Prod. ist ident. mit dem durch Hydrolyse u. Benzoylieren aus dem Diacetylderiv. erhaltenen.

Versuche. Tribrom-p-kresol, Darst. nach ZINCKE u. WIEDERHOLD (LIEBIGS Ann. 320. 202 [1902]) aus Lg. Nadeln, F. 99°. — 2-Amino-3,6-dibrom-4-methylphenol (oder 2-Amino-4-methyl-5,6-dibromphenol),  $C_7H_7ONBr_2$ , aus vorigem in Eg. mittels  $NaNO_2$  dargestelltes Nitroderiv. wird red.; aus A. kirschrote Tafeln, an Luft braun werdend, F. 122°, ll. in organ. Mitteln. — 2-Acetylamin-3,6-dibrom-4-methylphenylacetat,  $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$ , aus dem Chlorhydrat des vorigen durch Erhitzen mit Na-Acetat + Acetanhydrid; aus h. Bzl. oder Toluol weiße Nadeln, ll. in organ. Mitteln; durch Lösungsmm., die eine OH-Gruppe enthalten, tritt anscheinend Hydrolyse ein. — 2-Acetylamin-3,6-dibrom-4-methylphenol,  $C_9H_9O_2NBr_2$ , aus 50% ig. A. hellbraune Nadeln, F. 158°, ll. in organ. Mitteln. — 2-Benzoylamino-3,6-dibrom-4-methylphenylacetat,  $C_{10}H_{13}O_3NBr_2$ , aus  $CH_3COOC_2H_5$  oder A. + Aceton weiße Nadeln, F. 232°, ll. in organ. Mitteln. — 2-Benzoylamino-3,6-dibrom-4-methylphenol,  $C_{11}H_{11}O_2NBr_2$ , aus vorigem mittels methylalkoh. NaOH, aus 30% ig. NaOH weiße Nadeln, F. 154° (Zers.). Tetrabrom-p-kresol, aus p-Kresol in Chlf. + Br, als Überträger werden einige g Fe-Pulver zugegeben; die Mischung bleibt 3 Tage stehen; aus Bzl. Nadeln, F. 196°. — 2-Nitro-3,5,6-tribrom-4-methylphenol, aus vorigem in Eg. suspendiert +  $NaNO_2$ ; aus Lg. F. 160°. — 2-Amino-3,5,6-tribrom-4-methylphenol,  $C_7H_7ONBr_3$ , aus vorigem in A. mittels  $SnCl_2$ , aus 50% ig. A. strohfarbene Nadeln, ll. in organ. Mitteln. — 2-Acetylamin-3,5,6-tribrom-4-methylphenylacetat,  $C_{11}H_{10}O_3NBr_3$ , aus Xylol Nadeln, F. 171°, ll. in organ. Mitteln. — 2-Acetylamin-3,5,6-tribrom-4-methylphenol,  $C_9H_8O_2NBr_3$ , Nadeln, F. 189°, ll. in organ. Mitteln außer PAe. — 2-Benzoylamino-3,5,6-tribrom-4-methylphenylacetat,  $C_{10}H_{12}O_3NBr_3$ , aus Butylalkohol silberweiße Prismen, F. 177° unter Schwärzung. — 2-Benzoylamino-3,5,6-tribrom-4-methylphenol,  $C_{14}H_{10}O_2NBr_3$ , aus Lg. F. 195°. — Tetrabrom-o-kresol, Darst. nach ZINCKE u. HEDESTROM, (LIEBIGS Ann. 350. 273 [1906]), aus Bzl. F. 205°. Durch Nitrieren mittels Eg. u.  $NaNO_2$  entsteht hieraus ein Gemisch von a) 2-Nitro-3,4,5-tribrom-6-methylphenol u. b) 4-Nitro-2,3,5-tribrom-6-methylphenol; Trennung durch Lösen in sehr wenig h.  $CCl_4$  u. Zugabe von Lg. (unter Rühren) bis Nd. ausfällt; danach erhitzen bis alles gel. u. erkalten lassen, ausfallende Krystalle sind Verb. b) aus Lg. F. 177° (Zers.); aus dem Filtrat Verb. a) aus A. gelbe Nadeln, F. 159°. — 2-Amino-3,4,5-tribrom-6-methylphenol,  $C_7H_7ONBr_3$ , aus Lg. rötlich-gelbe Nadeln, F. 167°, ll. in organ. Mitteln. — 2-Acetylamin-3,4,5-tribrom-6-methylphenylacetat,  $C_{11}H_{10}O_3NBr_3$ , aus  $CH_3COOH$  Nadeln, F. 146°. — 2-Acetylamin-3,4,5-tribrom-6-methylphenol,  $C_9H_8O_2NBr_3$ , aus Lg. Nadeln, F. 186°. — 2-Benzoylamino-3,4,5-tribrom-6-methylphenylacetat,  $C_{10}H_{12}O_3NBr_3$ , aus  $CH_3CO_2C_2H_5$  Nadeln, F. 234°, l. in organ. Mitteln. — 2-Benzoylamino-3,4,5-tribrom-6-methylphenol,

$C_{14}H_{10}O_8NBr_3$ , aus A. Nadeln, F. 133°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2246 bis 2255. Iowa City, Univ.)

HABERLAND.

J. Lifschitz mit J. Zimmermann, H. Lourié und G. A. Ten Bokkel-Huinink, *Studien über Chromophorfunktion X. Zur Kenntnis des Chinonchromophors*. II. (I. vgl. S. 184.) Phoron enthält dieselbe chromophore gekreuzte Konjugation wie p-Chinon, nur fehlt ihm die cycl. Struktur u. das zweite Carbonyl. Ersterer Unterschied wiegt opt. nicht schwer, denn das Absorptionsspektrum von Toluchinol u. Xylochinol (Hartleydiagramme im Original) ist dem des Phorons sehr ähnlich. Analoge Ähnlichkeit besteht auch zwischen der Absorption des Acetons u. des Cyclohexanons u. Cyclohexandions. Aber auch das zweite CO des Chinons spielt keine entscheidende Rolle. Vielmehr entsprechen die Chinonbanden A u. B den Phoronbanden I u. II, denn A u. I werden durch Addition von  $H_2SO_4$  beide intensiver bei gleichzeitiger Schwächung von B bzw. II, wie besonders an  $\alpha$ -Naphthochinon gezeigt wird. Die Aufklärung der Chinonbanden ist also auf die leichter durchführbare des Phoronspektrums reduziert. Für diese müssen die opt. Eigenschaften von Äthylenbindungen geklärt werden.

Einfache nichtcycl. Äthylenverb. besitzen zwei Bandengruppen bei ca. 2300 bis 2100 u. ca. 1850 Å. Cycl. Struktur verstärkt diese u. verschiebt sie nach längeren Wellen; zwei isolierte Doppelbindungen bewirken keine neuen Erscheinungen. Konjugierte Doppelbindungen verstärken die Banden erheblich u. schieben sie um ca. 200–300 Å. nach längeren Wellen ( $\alpha$ -Phellandren ca. 2580 u. 2100 Å.). Gekreuzte Konjugation dagegen bedingt eine ganz neue, langwelligere Bande, also im Ganzen drei Bandengruppen, z. B. für Dimethylfulven (nach STARK) bei ca. 3650, 2700 u. 2070 Å. Vf. untersucht acycl. KW-stoffe mit gekreuzter Konjugation, nämlich *Diphenyläthylen*,  *$\alpha,\epsilon$ -Bisdimethyl- $\gamma$ -methylenpentadien*,  *$\alpha,\epsilon$ -Diphenyl- $\gamma$ -diphenylmethylenpentadien*,  *$\alpha,\epsilon$ -Distyryl- $\gamma$ -diphenylmethylenpentadien*. Die Fulvenbanden treten auch hier auf; der Ringschluß im Fulven hat also nur auxochrom u. bathochrom gewirkt. Bei den diesen KW-stoffen entsprechenden Ketonen, d. h. Benzophenon, Phoron, Dibenzalacetone hat der Ersatz von :CR, durch :O die langwellige Bande, welche die gekreuzte Konjugation charakterisiert, zwar verstärkt, aber kaum verschoben; dagegen ist noch eine wohlcharakterisierte Bande im Kurzwelligen hinzugekommen, welche auch bei einfachen Ketonen auftritt u. demnach dem Ketosauerstoff zukommt. Die chromophore Absorption im engeren Sinne ist dagegen durch die langwellige Bande der gekreuzten Konjugation gegeben, also die langwellige Fulvenbande bzw. die dieser entsprechende Phoronbande I u. demnach auch die Chinonbande A. Diese müssen also auf Elektronen des C-Atoms der gekreuzten Konjugation zurückgehen. Entsprechend dieser Annahme bewirkt ein Ersatz eines oder beider Chinarsauerstoffatome durch Diphenylmethylen (im Fuchson bzw. Tetraphenyl-p-Xylylen, Diagramme) wiederum zwar bedeutende Verstärkung, aber keine Verschiebung der Chinonbande A; also das gleiche Verhältnis wie beim Ersatz des Phoron-O durch Diphenylmethylen. Bei Chinondianil findet sich die langwellige Bande ebenfalls, die kurzwellige, dem O zugeschriebene, fehlt. Die Schwachfarbigkeit einfacher Chinondiimine beruht auf den schwach chromophoren Eigenschaften der Gruppe C : NH. — Als chinoide Chromophore sind also alle Atomgruppierungen zu bezeichnen, die ein gekreuzt konjugiertes System von Lückenbindungen enthalten; dieses, nicht die Diketonatur, stellt den Chinonchromophor dar, u. sein zentrales C-Atom veranlaßt die Farbe der Chinone. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 403—19.)

ARNDT.

J. Lifschitz, *Studien über Chromophorfunktion*. XI. *Zur Kenntnis des Chinonchromophors*. III. (Experimentell mitbearbeitet von H. Lourié, J. Zimmermann und G. A. Ten Bokkel-Huinink). (II. vgl. vorst. Ref.) Die kurzwelligste Chinonbande kann zum Teil benzoide Banden enthalten, die der Superoxydformel des

Chinons entsprechen. Doch besitzen nicht nur gekreuzt konjugierte Ketone, sondern auch KW-Stoffe wie Fulven eine dritte kurzwellige Bande. Das Spektrum des p-Chinon ist dem gekreuzt konjugierter Ketone sehr ähnlich. Im langwelligen Gebiet ist es ein nach Rot verschobenes Phoronspektrum. Zwischen den farblosen Chinolen u. den gefärbten Chinonen bestehen daher im Spektrum enge Beziehungen. Die langwelligste Chinonbande geht auf die gekreuzt konjugierte Struktur (C\*-Elektronen), die nächste auf die Ketonsauerstoffatome u. die kurzwelligste auf die Ringkohlenstoffatome u. zum Teil auf die Superoxydform zurück. Vf. bringt für diese Auffassung zahlreiche Beweise, die zur Erklärung der Theorie der Molekülverbb. der Chinone u. solcher Verbb., für die als Chromophor chinoide Struktur angenommen wird, beitragen können. Nicht die chromophore Wrkg. des Chinonchromophors ist in erster Linie der maßgebende Faktor für die Bedeutung chinoider Struktur, sondern die „Entwickelbarkeit“ seiner chromophoren Funktionen. Durch entsprechende Addition oder Substitution kann zum Beispiel das C\*-Kohlenstoffatom zur größeren Entfaltung seiner chromophoren Wrkg. gebracht werden. Die C-Atome sind die stärksten Chromophore der C-Verbb. Die Nebenvalenzbetätigung verschiedener Substituenten mag das abweichende Verh. (bathochrome Wrkg. von Cl) zum Beispiel der Kohlenwasserstoffchinhydrone erklären. Doppelwrkkg. u. Additionsvorgänge erklären oft die eigenartige Verbindungsfähigkeit u. Farbe mancher Verbb. Der Farbstoffchromophor wird durch Nebenvalenzbeanspruchung, die am chinoiden Kern angreift, entwickelt. Zum Farbstoffspektrum sind nötig eine Gruppe, die ein gekreuzt konjugiertes System enthält u. mindestens eine zweite, die an ersterer mit Nebenvalenzen angreifen kann. Mit dieser Definition des Farbstoffchromophors wird auch die Anwesenheit des chinoiden Kerns der Triphenylmethanfarbstoffe, aus dem der Farbstoffchromophor entwickelt wird, neu erklärt. Das Chinon-C\*-Atom ist hier chromophor, die Farbstoffe sind Ammonium-, nicht Carboniumsalze. An mehreren Beispielen zeigt Vf., daß es nicht möglich ist, aus der Tatsache, daß es Halochrome gibt, die nicht chinoid zu formulieren sind, zu schließen, daß die Triphenylmethanhalochrome benzoid konstituiert sein müssen, da die Fähigkeit zur B. farbiger Molekülverbb. keine spezif. Eigenschaft gekreuzter Konjugationen ist. Die spektroskop. Vers.-Daten reichen noch nicht zur Erklärung so mancher opt. Analogie der Triphenylmethanhalochrome mit den Farbstoffen u. Molekülverbb. der Chinone u. Ketone aus. Von den Ausnahmen abgesehen, ist aber die Erkenntnis, daß chinoide Struktur spektroskop. lediglich auf gekreuzt konjugierte Lückenbindung deutet, oft ein Weg, den Problemen schärfer nahe zu kommen. Die starke Chromophorwrkg. des dreiwertigen C wie des C\*-Atoms in gekreuzten Konjugationen bei Valenzbeanspruchung, ist im Auftreten eines leicht beweglichen Elektrons zu suchen. Dieses Elektron kann durch Aufnahme geringer Energie aus der Strahlung in eine andere Quantenbahn gehoben werden. Die Ionisierbarkeit der vierten Valenz des C im Triphenylmethan erklärt auch die B. freier Radikale. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 654—70. Groningen, Univ.) HORST.

J. M. Nelson und Arnold M. Collins, *Elektrolytische Einführung von Alkylgruppen*. In eine Zelle, in der Kathoden- u. Anodenraum durch ein Asbestdiaphragma getrennt waren, wurde ein Gemisch von  $C_6H_5CHO$ ,  $C_2H_5J$  u.  $N(C_2H_5)_3$  gegeben; die Elektrolyse wurde nach etwa 1 Stde. begonnen, nachdem  $C_2H_5J$  u.  $N(C_2H_5)_3$  sich vollständig zu  $N(C_2H_5)_4J$  umgesetzt hatten. Die Kathode bestand aus Cu-Drahtnetz, die Anode aus einer Cu- oder Pb-Platte; die Elektrolyse fand in  $N_2$ -Atmosphäre statt. Die Unters. der nach 2-tägiger Elektrolyse mit 0,5 Amp. gebildeten Reaktionsprodd. ergab an der Kathode folgende Verbb. die mit Wasserdampf übergetrieben wurden: *Athyläther des Athylphenylcarbinols*,  $C_{11}H_{18}O$ , Kp.<sub>15</sub> 80—85°, Kp.<sub>20</sub> 85—90°; *Stilben* u. eine Fl. die zu Tränen reizte; blieb diese einige Tage mit  $C_6H_5N(CH_3)_2$  stehen, so verlor sich die reizende Wrkg., es setzten

sich weiße Nadeln ab, unl. in Ä., ll. in W., mit  $\text{AgNO}_3$  Jodrk. gebend; aus A. F. 152° (korr.), wobei zwei nicht mischbare Schichten entstehen. Die Konst. dieses Deriv. konnte noch nicht aufgeklärt werden. Die Fl. hatte nach Entfernung dieser Verb. Geruch nach  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  u. gab beim Verseifen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil des Kathodenreaktionsprod. gab bei der Dest. kleine Mongen Stilben; durch viel sd. W. u. Extrahieren mit A. wurden ferner isoliert *Hydrobenzoin*, aus A. F. 135° (korr.) u. *a. Diphenyläthylenglykol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus h. W. Nadeln, F. 121—122° (korr.), aus Bzl. + PAe. Tafeln. Mehr als 50% des Reaktionsprod. an der Kathode bestand aus teeriger M., die durch sd.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert wurde; durch sd. konz.  $\text{HNO}_3$  entstand ein nicht krystallisierendes neutrales Öl u. eine kleine Menge eines krystallisierenden nicht identifizierten Säuregemischs. An der Kathode wurde ferner B. von  $\text{C}_2\text{H}_4$  nachgewiesen, das Gas entstand in wechselnden Mengen (20—100 cem pro Stde.), fehlte bei einigen Verss. aber ganz. In der Anodenfl. fanden sich bisweilen infolge Diffusion die eben genannten Verbb. ebenfalls, im übrigen wurden J u. je nach Art der Anode die betreffenden Jodide gefunden, die teilweise ebenfalls durch das Diaphragma in den Kathodenraum diffundierten.

Es wurde dann ohne Diaphragma mittels Pt-Elektroden eine Lsg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{J} + \text{KJ}$  elektrolysiert, wobei ähnliche Ergebnisse wie mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  erhalten wurden; es hatte sich gebildet der *Methyläther des Methylphenylcarbinols*; Stilben wurde ebenfalls nachgewiesen. Elektrolyse einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}-\text{CH}_3\text{J}-\text{KJ}$ -Lsg. mit Pt-Elektroden, ohne Diaphragma gab an der Kathode reichliche B. von  $\text{CH}_4$ ; an der Anode entstand J, das zur Kathode diffundierte u. hier zu Jodid reduziert wurde, wodurch die B. von  $\text{CH}_4$  geringer wurde. Ähnliche Resultate wurden mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{CH}_3\text{J}$  erhalten. Aceton +  $\text{CH}_3\text{J}$  gab bei der Elektrolyse wenig J u. eine schwarze, teerige M. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2256—67. New York. Columbia Univ.)

HABERLAND.

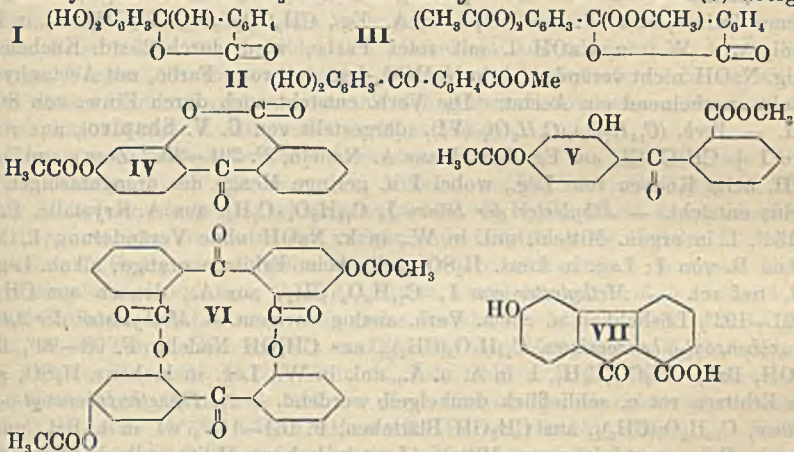
**Lida Winkelblech**, *Neue Guajacolderivate. Guajacylphenylurethan*. Die größte Ausbeute (95%) wurde erhalten durch 1std. Erhitzen von 10 g krystallin. Guajacol mit 9,7 g Phenylisocyanat u. 50 cem Petroleum (Kp. 179°) u. 10tägiges Stehenlassen. Aus A. F. 148°. —  $\alpha$ -Naphthylguajacylurethan. 10 g  $\alpha$ -Naphthylisocyanat u. 7,3 g Guajacol werden einige Min. in Heptan erhitzt. Aus A. (95%) F. 116 bis 117°. — *Guajacylacetophenon* (I). Beste Ausbeute beim Erhitzen (in Heptan, 40 Min. im Wasserbad) von 4,1 g K-Guajacolat u. 5 g Bromacetophenon. Aus A. F. 104°. — *Guajacylacetophenonphenylhydrazid*, aus I u. Phenylhydrazin in A. (Wasserbad); gelbes krystallin. Prod. aus A. F. 106—108°. — *Guajacylacetophenonsemicarbazon*, durch Einw. von Na-Acetat u. Semicarbazidhydrochlorid in wss. Lsg. auf I in A. wurden Prodd. mit verschiedenen FF., aber kein einheitliches Präparat erhalten. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 619—22.)

DIETZ.

**Raymond F. Dunbrook und Alexander Lowy**, *Die elektrolytische Oxydation von para-Nitrotoluol und para-Chlortoluol zu den entsprechenden Carbonsäuren*. Diese wird am besten mit 20—30%  $\text{HNO}_3$  als Elektrolyt an Pt-Elektroden ausgeführt; diese Konz. der  $\text{HNO}_3$  bewirkt noch keine chem. Oxydation. *Nitrobenzoesäure* entsteht aus Nitrotoluol bei Tempp. oberhalb 60°, am besten bei 100°, 20%  $\text{HNO}_3$  u. 4 Amp./qdm, Stromausbeute an Nitrosäure 34,1%. Im Original Zeichnung der Apparatur: Rührvorr., Anode aus Pt-Drahtnetz, Kathode im Diaphragma, das aber entbehrl. Tabelle über 11 Verss. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt, 21 Verss. mit  $\text{HNO}_3$ . — Die Oxydation von Chlortoluol zu *Chlorbenzoesäure* ergibt mit 20%  $\text{HNO}_3$  als Elektrolyt, 0,5 Amp./qdm bei 100° Stromausbeute von 33,1%; viel besser gelingt sie in Eg. als Lösungsm.: 15 g Chlortoluol, 125 cem Eg., 85 cem konz.  $\text{HNO}_3$ , 90 cem W.; Stromausbeute 96%. Tabelle über 15 Verss. (Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 20 Seiten. Pittsburg, Univ. Sep.)

ARNDT.

W. R. Orndorff und Emil Kline, *2,4-Dioxybenzoylorthobenzoessäure und einige ihrer Derivate*. Die Säure (I) wird erhalten durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin bei 126°; Ggw. eines Kondensationsmittels ist nicht erforderlich; es bildet sich bei dieser Rk. auch eine kleine Menge *Fluorescein*; da dieses durch Alkali in die Säure I u. Resorcin gespalten wird, geht hieraus hervor, daß bei der B. Fluorescein diese Säure ein Zwischenprod. sein muß. Beim Erhitzen auf 150—170° geht I teilweise gleichfalls in *Fluorescein* über; das von HANS LIEBIG (Journ. f. prakt. Ch. 85. 261 [1912]) bei dieser Rk. erhaltene  $\gamma$ -*Fluorescein* konnten Vf. nicht feststellen. Der Säure kommt in freiem Zustand die Lactonkonst. I zu; die Metallsalze u. Ester sind nach II konstituiert. Im Gegensatz zu den Feststellungen BAEYERS (LIEBIGS Ann. 183. 23 [1876]) wurde gefunden, daß die Säure gut kristallisierende Salze bildet. Durch Acetylieren von I bildet sich das *Triacetat* (III), ein Diacetat, wie es LIEBIG (l. c.) beschrieben hat, entsteht nicht. Mit überschüssigem Acetanhydrid bildet I das *Anhydrid des Monoacetats* (IV), das beim Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH in den *Methylester des Monoacetats* (V) übergeht.



Versuche. *2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoessäure*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (I), Darst. durch 24 std. Erhitzen von 45 g Phthalanhydrid + 40 g Resorcin auf 126°; Reinigung durch 3maliges Umkristallisieren aus h. W., danach Lösen in 5%ig. NaOH, Fälln mit HCl, Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH (Tierkohle), viermal aus CH<sub>3</sub>OH + Bzl. u. schließlich aus h. W.; farblose Nadeln, F. 208—209°, (Zers., B. roter Fl.) mit 1 H<sub>2</sub>O, das bei 105° abgegeben wird; aus CH<sub>3</sub>OH kristallisiert I mit 1 Mol. Krystall-CH<sub>3</sub>OH, das bei 115° fortgeht; aus Bzl. ohne Krystall-Lösungsm. kristallisierend; Lsgg. in W. u. konz. NH<sub>4</sub>OH farblos; in 5%ig. NaOH gelb, durch HCl ohne Veränderung fällbar; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot, hieraus I durch W. fällbar; ll. in Essigester, Aceton, Ä., A., Eg., wl. in Chlf., CCl<sub>4</sub>, h. Bzl., unl. in k. Bzl., was. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> Rotfärbung. NH<sub>4</sub>-Salz: die trockene Säure I nimmt 3,5 Mol. NH<sub>3</sub> auf, beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich hieraus durch Abgabe von NH<sub>3</sub> das Mono-NH<sub>4</sub>-Salz; fast farblos; Na-Salz aus W. mit 2 Mol. Krystallw., K-Salz ohne W., beide l. in A.; Ag-Salz wl. in W. u. A., kristallisiert mit 1 Mol. W., beim Kochen der Lsgg. B. von Ag; Ba-Salz mit 2H<sub>2</sub>O; Ca-Salz enthält 3H<sub>2</sub>O, wl. in k. W. Zn-Salz Nadeln mit 7H<sub>2</sub>O, F. 80—90°; Pb-Salz mit 3H<sub>2</sub>O. — *Triacetat der Säure*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> (III), aus A. danach aus CH<sub>3</sub>OH F. 134—135°, ll. in CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Bzl., h. CH<sub>3</sub>OH u. A., unl. in W. u. Ä. Wird schon in der Kälte durch k. alkoh. NaOH leicht verseift u. bildet hiermit eine rote Lsg. Mit Säuren entsteht Säure I u. eine rotbraune Verb., wahrscheinlich ident. mit dem unten beschriebenen orangefarbigem

Anhydrid. — *Anhydrid des Monoacetats der Säure I*,  $C_{14}H_7O_4(COCH_3)$  (IV), aus Eg. farblose Nadeln, F. 135—136°, ll. in Essigester, Aceton, Bzl., unl. in Ä., Pae. u. W. Aus verd.  $CH_3COOH$  umkrystallisiert entsteht das von FISCHER u. BOLLMANN (Journ. f. prakt. Ch. 104. 123; C. 1923. I. 1276) dargestellte *Monoacetat F. 161 bis 162°*. — *Methylester des Monoacetats*,  $C_{14}H_9O_5(C_2H_5O)(CH_3)$  (V), Tafeln F. 110°; *Äthylester*, Tafeln F. 62—66°. — *Diacetat der 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $(C_{14}H_9O_5)_2O(C_2H_5O)_2$ , wurde beim Erwärmen einer gelben Probe von I mit  $CH_3COCl$  erhalten. Nach Entfernen des  $CH_3COCl$  wurde der Rückstand mit sd. A. extrahiert; der hierin unl. Teil ist ein isomeres Diacetat, ohne F. bis 300°, l. in 5%ig. NaOH mit tief roter Farbe; aus der alkoh. Lsg. schied sich ein cremefarbenes Krystallpulver ab, das nach dreimaligen Umkrystallisieren aus A. farblos wurde, ohne F. bis 350°, unl. in W., Ä., Bzl., l. in h. A. u.  $CH_3OH$ , ll. in Eg. u.  $CH_3CO_2C_2H_5$ ; mit k. NaOH Verseifung unter B. einer tief purpurfarbenen Lsg., die beim Erhitzen oder Stehen rot wird. Nach Kochen u. Ansäuern erhält man *Verb.  $C_{14}H_7O_4$* , (VII), entstanden aus 1 Mol. I durch Abspaltung von  $H_2O$ ; aus A. mit W. gefällt orange-farbenes Pulver, ohne F. bis 350°, l. in A., Eg.,  $CH_3CO_2C_2H_5$ ,  $CH_3OH$ , unl. in Bzl., Toluol, Ä. u. W.; in NaOH l. mit roter Farbe, wird durch 25std. Kochen mit 20%ig. NaOH nicht verändert, l. in  $NaHCO_3$ -Lsg. mit roter Farbe, mit Acetanhydrid entsteht anscheinend ein Acetat. Die Verb. entsteht auch durch Einw. von  $SOCl_2$  auf I. — *Verb.  $(C_{14}H_7O_4)_2(C_2H_5O)_2$*  (VI), (dargestellt von C. V. Shapiro), aus reiner Säure I +  $CH_3COCl$ ; aus Eg. danach aus A. Nadeln, F. 291—293° (Zers.), unl. in k. NaOH, beim Kochen rote Lsg., wobei I u. geringe Menge des orangefarbenen Anhydrids entsteht. — *Äthylester der Säure I*,  $C_{14}H_9O_5 \cdot C_2H_5$ , aus A. Krystalle, F. 133 bis 134°, l. in organ. Mitteln, unl. in W., in k. NaOH ohne Veränderung l., beim Kochen B. von I; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gelb, beim Erhitzen orange; alkoh. Lsg. +  $FeCl_3$  tief rot. — *Methylester von I*,  $C_{14}H_9O_5 \cdot CH_3$ , aus A., danach aus  $CH_3OH$  F. 191—192°, Löslichkeit u. chem. Verh. analog vorigem. — *Methylester der 2,4-Dimethoxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $C_{14}H_7O_5(CH_3)_2$ , aus  $CH_3OH$  Nadeln, F. 98—99°, ll. in  $CH_3OH$ , Bzl.,  $CH_3CO_2C_2H_5$ , l. in A. u. Ä., unl. in W., Lsg. in k. konz.  $H_2SO_4$  gelb, beim Erhitzen rot u. schließlich dunkelgelb werdend. — *2,4-Dimethoxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $C_{14}H_9O_5(CH_3)_2$ , aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 164—165°, wl. in h. Bzl., unl. in W. u. k. Bzl., sonst l. in organ. Mitteln; Lsg. in k. konz.  $H_2SO_4$  gelb, bald orangerot werdend, beim Erhitzen dunkelgelb; durch Einw. von  $NH_3$  entsteht *Verb.  $C_{14}H_9O_5 \cdot (CH_3)_2 + (NH_3)_{1,5}$*  durch Stehen über  $H_2SO_4$  übergehend in *Verb.  $C_{14}H_9O_5(CH_3)_2 + (NH_3)_{0,5}$* , die beim Erhitzen auf 80° kein  $NH_3$  mehr abgibt. — *Phenylhydrazon der 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $C_{20}H_{11}O_3N_2$ , aus A. Nadeln mit 1 Mol.  $C_2H_5OH$ , F. 260—261°, l. in Aceton, Eg., Ä.,  $CH_3OH$ , wl. in Ä., unl. in Bzl., Pae. u. W. — *3,5-Dibrom-2,4-dioxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $C_{14}H_9Br_2O_5$ , aus A. Krystalle, F. 224° (Zers.), ll. in Ä. u.  $CH_3CO_2C_2H_5$ , l. in A., h. Eg. u.  $CH_3OH$ , wl. in h. Bzl., unl. in W.; Lsgg. in konz.  $NH_4OH$  u. NaOH gelb, in k. konz.  $H_2SO_4$  rot, auf Zugabe von W. Ausfällung der Säure; Erhitzen über F. führt zu *Eosin u. Phthalanhydrid*; mit Resorein +  $ZnCl_2$  auf 160—180° erhitzt entsteht *a. Dibromfluorescein*. Durch Überleiten von  $NH_3$  entsteht *Verb.  $C_{14}H_9Br_2O_5 + (NH_3)_{2,25}$* , gelbgrün, über  $H_2SO_4$  übergehend in *Verb.  $C_{14}H_9Br_2O_5 + (NH_3)_{1,5}$* ; diese Verb. gibt 1,5  $NH_3$  bei 85° ab. — *Triacetat der Dibromsäure*,  $C_{14}H_9Br_2O_5(C_2H_5O)_3$ , aus A. Nadeln, F. 179—182°, ll. in h.  $CH_3OH$ , Ä., Bzl., Eg.,  $CH_3CO_2C_2H_5$ , wl. in Ä., unl. in W. u. k. NaOH, in der Wärme Verseifung u. B. gelber Lsg. — *Anhydrid des Monoacetats der Dibromsäure*,  $C_{14}H_5Br_2O_4(C_2H_5O)$  aus der Dibromsäure durch 2std. Kochen mit Acetanhydrid, F. 200—201° (Zers.), unl. in W., Ä. u. k.  $CH_3OH$  u. A., aus verd.  $CH_3COOH$  F. 218° (Zers.), Lsg. in konz.  $NH_4OH$  oder NaOH gelb, beim Ansäuern fällt die Dibromsäure aus. — Mit C. V. Shapiro: *Diacetat des Anhydrids der 3,5-Dibrom-2,4-dioxybenzoyl-o-benzoessäure*,  $(C_{14}H_5Br_2O_4)_2O(C_2H_5O)_2$ , aus der Dibromsäure + sd.



$\text{CH}_3\text{COCl}$ ; aus Eg. danach aus A. Krystalle F.  $218^\circ$ , l. mit gelber Farbe in k.  $5\%_{10}\text{ig}$ . NaOH, beim Ansäuern fällt die Dibromsäure aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2276—91. Ithaca [N. Y.], Cornell Univ.) HABERLAND.

Grace Potter Rice, *Die isomeren Ester der para-Äthoxybenzoylacrylsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 214; C. 1924. I. 1182.) *p*-Äthoxybenzoylacrylsäure (I), bildet bei Belichtung kein Polymeres. Die stabilen gelben Ester von I werden in Bzl.-Lsg. wie die der Methoxysäure (II) isomerisiert; in festem Zustande wird der gelbe Methylester von I (im Gegensatz zu dem von II) bei Belichtung isomerisiert; dieser Vorgang findet statt, ohne daß die Verb. fl. wird. Die farblosen Isomeren der Ester von I gehen in Bzl.-Lsg. in Ggw. einer Spur J sowohl bei Belichtung als auch im Dunkeln in die stabilen gelben Isomeren über. Die gelben u. farblosen Ester von I werden durch verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder k. konz. HCl zu I hydrolysiert; mit sd. verd. HCl entsteht außerdem noch  $\alpha$ -Oxy-*p*-äthoxybenzoylpropionsäure. In beiden Fällen gehen die farblosen Ester zunächst in die gelben Isomeren über. Der instabile Äthylester von I konnte nicht in festem Zustande erhalten werden, jedoch zeigt sein Verh. gegen Semicarbazid, daß er mit dem gelben stabilen Ester isomer ist; es bildet sich hierbei ein Additionsprod. u. dessen Semicarbazon, Verbb., die auch mit beiden Formen des Methylesters erhalten wurden. Außer diesen beiden Prodd. wurden mit den gelben Estern isomere Semicarbazone erhalten, die mit dem fl. Äthylester nicht entstanden.

Versuche. *Methylester der p*-Äthoxybenzoylpropionsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  farblose Nadeln, F.  $53^\circ$ , ll. in organ. Mitteln. — *Äthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , F.  $51^\circ$ . — *Gelber Methylester der p*-Äthoxybenzoylacrylsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Darst. durch Abspaltung von HBr aus dem Br-Deriv. des vorigen; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln, F.  $81,5^\circ$ . — *Äthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus A. gelbe Nadeln, F.  $54^\circ$ ; beide sind ll. in organ. Mitteln. — *p*-Äthoxybenzoylacrylsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Darst. aus Maleinhydrin + Phenetol nach Friedel-Crafts in  $\text{CS}_2$ -Lsg.; aus Bzl. gelbe Nadeln, F.  $141-142^\circ$ , l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A. u. Ä., in sd. Toluol, Bzl. u. W. — *Dibromid des Methylesters*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$ , aus Chlf. farblose Krystalle, F.  $92^\circ$ , ll. in Ä., Bzl., Chlf. u. h.  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Dibromid des Äthylesters*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$ , F.  $81^\circ$ . —  $\alpha, \beta$ -*Dibrom-p*-äthoxybenzoylpropionsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ ; aus  $50\%_{10}\text{ig}$ .  $\text{CH}_3\text{COOH}$  weißes Pulver, F.  $151^\circ$  (Zers.). — *Farbloser Methylester der p*-Äthoxybenzoylacrylsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , durch Belichtung einer Bzl.-Lsg. der gelben Form des Esters oder aus dieser durch Belichten in festem Zustande; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  durchsichtige Nadeln, F.  $53^\circ$ , ll. in organ. Mitteln außer Lg., in festem Zustande sehr beständig, durch Belichtung keine Veränderung, bei Dest. im Vakuum teilweise B. der gelben Form; Dibromid ident. mit dem des gelben Prod. — *Farbloser Äthylester der p*-Äthoxybenzoylacrylsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , fl., bei Erwärmen im Vakuum teilweise B. der gelben Form. — *p*-Äthoxybenzoylacrylsäure wurde in Bzl.-Lsg. u. auch in festem Zustande längere Zeit belichtet; nach 3monatiger Belichtung durch Sonne wurden  $65\%$  unveränderter Säure zurückgehalten, der Rest bestand aus dunkelrotem Öl; feste Verbb. wurden nicht isoliert. Auch 40std. Belichtung der festen Säure mit einer Hg-Lampe bewirkte keine Veränderung der Farbe oder Zers. —  $\alpha$ -Oxy-*p*-äthoxybenzoylpropionsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , aus Chlf. F.  $132^\circ$ , l. in A., h. Chlf. u. w. W., wl. in Ä. —  $\alpha$ -Semicarbazido-*p*-äthoxybenzoylacrylsäuremethylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus dem farblosen Methylester in  $\text{CH}_3\text{OH} + 2$  Mol. Semicarbazidchlorhydrat in Ggw. von Na-Acetat; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  farbloses Pulver, F.  $169^\circ$ ; Semicarbazon dieser Verb.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_3$ , wird beim Eindampfen des Filtrats des vorigen erhalten; aus Aceton weißes Pulver, F.  $176^\circ$  unter Gasentw. —  $\alpha$ -Semicarbazido-*p*-äthoxybenzoylacrylsäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus dem fl. Äthylester; aus A. krystallin. Pulver, F.  $154^\circ$ ; aus dem Filtrat hiervon das Semicarbazon dieses Deriv.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus A. weißes Pulver, F.  $183^\circ$  unter Gasentw. — *Semicarbazon des p*-Äthoxybenzoylacrylsäuremethylesters,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus dem gelben Methylester + 2 Mol. Semicarbazid

nach 20std. Stehen wird das Semicarbazidadditionsprod. F. 169° entfernt, u. das Filtrat mit W. versetzt; Nd. aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkrystallisiert hellgelbe Nadeln. F. 173°; in dem Filtrat hiervon befindet sich das Semicarbazidadditionsprod.; ein *isomeres Semicarbazon*  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ , wird erhalten, wenn der als Lösungsm. benutzte  $\text{CH}_3\text{OH}$  reichlich bemessen wird; diese Verb. kann aus dem Reaktionsgemisch durch Extrahieren mit k.  $\text{CH}_3\text{OH}$  isoliert werden; aus h. Eg. durch Zugabe von W. farblose Krystalle, F. 149°. — *Isomere Semicarbazone des p-Athoxybenzoylacrylsäureäthylesters*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus dem gelben Äthylester + Semicarbazid entsteht wieder ein dem vorigen analoges Gemisch. Es scheidet sich aus A. zunächst das Additionsprod. (F. 154°) ab; durch Zugabe von W. das Semicarbazon, aus h. Eg. + W. Tafeln; aus Aceton F. 155°; aus dem wss. Filtrat durch Extrahieren mit A. das *isomere Semicarbazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus A. hellgelbe Nadeln, F. 140°; das Semicarbazon des Additionsprod. bleibt als weniger l. M. zurück. — *Semicarbazon der p-Athoxybenzoylacrylsäure*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  F. 212° unter Zers. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2319—26. New York, Barnard Coll.)

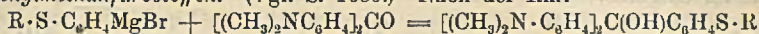
HABERLAND.

**Arthur J. Hill und Edith H. Nason, Die Verwendung von Cassiaöl zur Synthese von Zimtalkohol.** Die Methode besteht darin, den im Cassiaöl enthaltenen Zimtaldehyd in das Diacetat überzuführen, dieses zum Monoacetat zu reduzieren u. durch Verseifung den Zimtalkohol zu erhalten. Als beste Arbeitsbedingungen ergeben sich nach den Unterss. der Vff. folgende: der Gehalt an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$  in dem Öl wird bestimmt, indem etwa 1 g mit 0,9 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  in 3 ccm Eg. gel. versetzt u. die nach 12 Stdn. abgeschiedene Menge des Hydrazons bestimmt wird. Ein Gemisch des Öls mit der dem Aldehyd entsprechenden auf 10° abgekühlten äquimolekularen Menge Acetanhydrid wird mit einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nachdem die Reaktionstemp. auf 20° gesunken ist, wird mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert u. das Diacetat abgesaugt; nach Waschen mit A. F. 86°; Ausbeute 85,7%; zur Entfernung von Verunreinigungen ist eventuell Umkrystallisieren erforderlich, da Waschen mit A. nicht genügt. Werden 475 g des Diacetats mit 1 Liter 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man nach Wasserdampfdest. 96% reinen Aldehyd. — Darst. von Cinnamylacetat: 35 g Diacetat + 75 g Eisenfeilspäne + 300 ccm 50%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  werden 12 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, danach mit 500 ccm h. W. versetzt. Isolierung des Esters nach Entfernen von Fe durch Extrahieren mit Ä. Ausbeute 60,7%. Für die Red. ist eine 50—60%ig. Säure am geeignetsten. Bei 80%ig. Säure sinkt die Ausbeute auf 28%, bei 99,7%ig. fand starke Polymerisation des Aldehyds statt. Die Minimalmenge Fe, die zur Red. von 1 Mol. Diacetat zu aldehydfreiem Prod. erforderlich ist, beträgt 7,7 Mol. Anwendung von mehr als 300 ccm 50—60%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sowie Ggw. geringer Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei der Red. vermehren die Ausbeute an nicht red. Aldehyd. Wird die Zeit der Red. auf 3 Stdn. herabgesetzt, so enthält das vorher aldehydfreie Prod. am Schlusse 23,5%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ . Red. bei 110° gibt dieselben Resultate wie bei 100°. Zugabe von  $\text{CuSO}_4$  (100 ccm einer 10%ig. Lsg.) zum Reduktionsgemisch ließ die Menge unveränderten Aldehyds auf 14% steigen. Die gleiche Menge  $\text{NiSO}_4$  veranlaßte Weiterred. zu *Phenylpropylalkohol*. Red. des Diacetats mit Al-Amalgam statt Fe ergab 85,7% unveränderten Aldehyd. Red. des Diacetats in neutraler oder saurer Lsg. mit einer Zn-Cu oder Zn-Ni-Legierung führte zu *Hydrocinnamoin*; mit Zn + 80%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  entstand ein süß schmeckendes sirupartiges Prod., anscheinend *Hydrozimtaldehyd* u. Polymerisationsprod. Cinnamylacetat entsteht in 57% Ausbeute auch aus reinem Zimtaldehyd (39 g) + 600 ccm 50%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 160 g Eisenspänen durch 12-std. Erhitzen auf dem Wasserbad. Durch analoge Behandlung von Cassiaöl werden 77% Cinnamylacetat erhalten. — Darst. von Zimtalkohol: 67 g des Cinnamylacetats + 1 Mol. 5%ig. alkoh. NaOH werden

45 Min. auf dem Wasserbad erhitzt; Ausbeute 96%, Kp.<sub>20</sub> 148—153°; Reinigung am besten nach folgendem Verf.: 5 Teile des Alkohols + 35 Teile Ä. (wasserfrei) + 10 Teile CaCl<sub>2</sub> werden gemischt, die Ca-Verb. nach 12-std. Stehen u. Waschen mit Ä. durch W. zersetzt. Mit Phenylpropylalkohol bildet sich keine Ca-Additionsverb. — Charakterisierung des Alkohols als *p*-Nitrobenzoesäureester, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus Lg. Blättchen, F. 78°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2236—46. New Haven [Conn.], Yale Univ.)

HABERLAND.

H. S. Holt und E. Emmet Reid, *Wirkung des Schwefels auf die Farbe von Triphenylmethanfarbstoffen*. (Vgl. S. 1685.) Nach der Rk.:



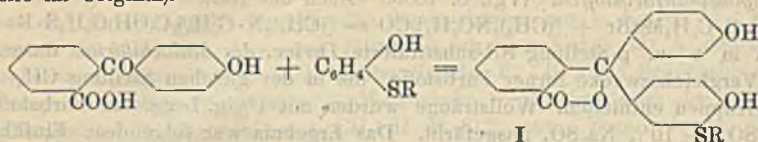
wurden in *o*- u. *p*-Stellung SR-substituierte *Derivv. des Malachitgrüns* dargestellt u. für Vergleichszwecke ferner Farbstoffe, die in der gleichen Stellung CH<sub>3</sub>- oder OCH<sub>3</sub>-Gruppen enthielten. Wollstränge wurden mit 1%ig. Lsgg. der Farbstoffe + 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgefärbt. Das Ergebnis war folgendes: Einführung von S in *p*-Stellung hat deutliche Farbvertiefung nach Blau hin zur Folge. Je kleiner R ist, um so deutlicher tritt die Wrkg. hervor. Mit zunehmendem Mol.-Gew. des an S sitzenden Alkyls geht die Farbe in undeutliches Grau über. In *o*-Stellung vermindern alle Substituenten die Intensität des Farbstoffs, die Farbe wird ebenfalls nach blau verschoben, die SCH<sub>3</sub>-Gruppe hat auch hier die größte Wrkg. — Farbstoffe mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>S- oder CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-Gruppen konnten nicht dargestellt werden, da die entsprechenden *p*-Br-Derivv. mit Mg nicht reagierten.

Versuche. *p*-Nitrothiophenol aus *p*-Nitrochlorbenzol + Na<sub>2</sub>S, eingießen in W., filtrieren in gesätt. NaOH. Nd. mit w. W. + wenig Na<sub>2</sub>S gewaschen, Waschwasser mit NaOH versetzt. Das gleichzeitig gebildete Disulfid kann durch Red. mit Na<sub>2</sub>S + Alkali ebenfalls in das Thiophenol übergeführt werden. — *o*- u. *p*-Bromphenylthioäther, RS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br, wurden nach der l. c. angegebenen Methode dargestellt. *R* = *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>11</sub> 130—135°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,2804. — *R* = *o*-SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>12</sub> 175—177°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,3733. — *R* = *p*-CH<sub>3</sub>, F. 27°. — *R* = *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>11</sub> 120°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,2338. — *R* = *p*-CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>15</sub> 140 bis 143°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,1467. — *R* = *p*-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F. 48°. — *R* = *p*-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, F. 97,5°. Darst. der Farbstoffe: 10 g des Bromthioäthers in Ä. + Spur J wurden mit Mg versetzt u. nachdem alles gel. war, die berechnete Menge MICHLERS Keton in Bzl. zugegeben; der orangefarbene Nd., der an Luft grün wird, wird entfernt u. in HCl gel., danach mit ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgesalzen. Färbung der substituierten Malachitgründerivv. auf Wolle: *o*-CH<sub>3</sub>-*Deriv.* stumpfblaugrün; *p*-*Deriv.* hellgelbgrün. — *o*-OCH<sub>3</sub>-*Deriv.* dunkelgelbgrün, *p*-Verb. ebenso. — *o*-SCH<sub>3</sub>-*Deriv.* bläulich grün, *p*-*Deriv.* stumpf rötlichblau. — *p*-SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*Deriv.* stumpf bläulichgrau. — *p*-SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(*iso*)-*Deriv.* stumpf gelblichgrün. — *p*-Bromphenylmethylsulfon aus *p*-Aminophenylmethylsulfon durch Diazotieren u. Umsetzen mit KBr in Ggw. von CuBr; aus W. gelbe Nadeln. — Einw. von Mg auf eine äth. Lsg. von *o*-Bromphenolthioäther führte nach 24-std. Stehen bei 35° zu einem braunen Nd., der in Ä. gel. u. mit MICHLERS Keton versetzt einen Nd. gab, der an Luft nicht grün wurde. Beim Lösen in HCl entstand nur eine farblose Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2329—33.)

HABERLAND.

H. S. Holt und E. Emmet Reid, *Wirkung des Schwefels auf die Farbe einiger Phthaleine*. (Vgl. vorst. Ref.) *S*-haltige Phthaleine wurden darzustellen versucht durch Verschmelzen von 1 Mol. Phthalanhydrid mit 2 Mol. *o*-HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>, es reagierte jedoch nur 1 Mol. des Thioäthers unter B. eines Oxymethylmercaptoanthrachinons. Mit *o*-HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + Phthalanhydrid trat keine Rk. ein. Zum Ziele gelangten Vff. schließlich durch Kondensation von *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzoesäure mit Thioäthern in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> nach untenstehendem Schema; die entstandenen Phthaleine bilden Acetate, Benzoate u. Oxime, ihre alkal.

Lsgg. sind tief gefärbt. Bzgl. der durch die Einführung von S bedingten Farbänderung ergibt sich aus den Verss., daß die  $\text{SCH}_3$ -Gruppe die Farbe nach Blau verschiebt (purpurfarben); mit zunehmender Größe der Alkylgruppe verschwindet die Purpurfarbe u. ist bei  $\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  in Violettröt übergegangen. Durch Oxidation von S zum Sulfon wird die auxochrome Wrkg. des S vollständig aufgehoben, die Prodd. sind orangefarben u. wenig farbkünftig. Auf die  $p_{\text{H}}$ -Werte der Indicatoren hat die Einführung der Alkylmercaptogruppe wenig Einfluß; die Werte sind fast die gleichen wie für Phenolphthalein, nur schwach nach der alkal. Seite verschoben (Tabelle im Original).



Versuche. Die *o*-Oxyphenylthioäther,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SR}$ , wurden dargestellt durch Diazotieren u. Verkochen der *o*-Aminothioäther. Hergestellt wurden folgende Derivv.:  $R = \text{CH}_3$ , Kp.<sub>22</sub> 105°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,168. —  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ , Kp.<sub>10</sub> 125°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,061. —  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , F. 44°. — *o*-Oxyphenylmethylsulfon,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$ , F. über 220°. — *Oxymethylmercaptoanthrachinon*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{SCH}_3)$ , aus äth. Lsg. durch Eingießen in PAc. lachsfarbenes Pulver, F. 188° (Zers.), Lsgg. in Alkali purpurrot. Darst. der S-haltigen Phthaleine (I) durch Erhitzen von 10 g der Benzoylbenzoesäure + geringem Überschuß Thioäther +  $\text{ZnCl}_2$  bei 180°, Entfernung des überschüssigen Thioäthers durch Wasserdampfdest. nach Zugabe von W. u. Ansäuern; Rückstand in NaOH gel., Zn-Salze abfiltriert, Filtrat mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  angesäuert. Dargestellt wurden: I  $R = \text{CH}_3$ , in Alkali violett, Oxim F. 189° (Zers.). —  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ , alkal. Lsg. violett; Oxim F. 175–176° (Zers.). —  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , violettrot in Alkali; Oxim F. 190° (Zers.). —  $R = \text{SO}_2\text{CH}_3$ , Farbe in Alkali orange, Oxim F. 165–167° (Zers.). Die Acetate u. Benzoate konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. — *p*-Oxybenzoyl-*o*-benzolsäure wurde auch kondensiert mit Thiophenol, *o*-Nitrothiophenol, *p*-Nitrothioanisol u. *o*-Nitrothioanisol; die erhaltenen Derivv. waren l. in Alkali mit tieferer oder rotvioletter Farbe; sie wurden jedoch, da sie schwierig zu reinigen waren, nicht weiter untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2333–37. Baltimore, JOHN HOPKINS UNIV.) HABERLAND.

Walter C. Holmes und J. Ferris Darling, *Die Hydrolyse von Auramin*. Es wurde der Einfluß der Temp. auf die Hydrolysegeschwindigkeit von Auramin in dest. W., sowie der Einfluß der Acidität auf diese Geschwindigkeit untersucht. Ergebnisse tabellar. im Original. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit mit zunehmender Acidität steigt. Die katalyt. Wrkg. der  $\text{H}^+$  wird durch die Ggw. anderer Ionen gesteigert. Da die Unters. ergeben hat, daß beim Kochen mit verd. HCl fast vollständige Hydrolyse eintritt, läßt sich hierauf eine Best. des Farbstoffs basieren, indem nach kurzem Kochen die Lsg. deutlich alkal. gemacht u. das bei der Hydrolyse neben MICHLERS Keton gebildete  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch weiteres Kochen als  $\text{NH}_3$  übergetrieben u. bestimmt wird. — *Auramin G* scheint bei der Hydrolyse schwerer zu zerfallen als Auramin. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2343–48. Washington, U. S. A. Dep. of Agricult.) HABERLAND.

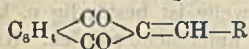
D. Rădulescu und M. Ionescu, *Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der molekularen Konstitution und der Farbe*. Vff. wählen aus den bekannten Chromogenen die *Arylidenindandione* (I), Carbindogenide von KOSTANECKY (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1183. 2138; C. 97. II. 119. 853), die sie als besonders geeignet für ihre Unterss. halten. Durch Vergleichung der Absorptionsspektren einiger Reihen von Substitutionsderivv. wird festgestellt, daß der bathochrome

Effekt sich mit der Anhäufung von akt. Substituenten im Mol. vergrößert. Beim Eintritt der Substituenten an derselben Stelle des Mol. erfolgt die Farbvertiefung in der Reihenfolge: *Benzyliden-, Furfuryliden-, Cinnamylidenindandion*, *Methenylbisindandion* (II), in der nächsten Reihe: *Benzyliden-, Piperonyliden-, Methylenedioxy-3,4-cinnamyliden-2-indandion*; der Eintritt des Naphthylrestes wirkt bathochrom gegen die entsprechenden Phenylderiv. Bei Eintritt verschiedener Substituenten in den Benzylidenrest erfolgt die Farbvertiefung mit steigender chem. Aktivität in der Reihenfolge: *Methyl-, Nitro-, Methoxy-, Oxy-, Dimethylaminobenzylidenindandion*; o- u. p-Deriv. zeigen wenig Farbunterschied, nur von den *Oxynaphthylmethylenindandionen* ist das p-Deriv. bathochrom gegen das o-Deriv. Br ist hypsochrom gegen OH u. OCH<sub>3</sub>, der bathochrome Effekt steigt in der Reihenfolge: *Benzyliden-, p-Oxybenzyliden-, Piperonyliden-, 2-Oxy-5-brombenzyliden-, 3-Methoxy-4-oxybenzyliden-, 3,4-Dioxybenzylidenindandion*.

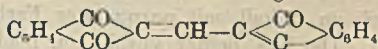
Der Eintritt von zwei gleichen Chromogenen in dasselbe Mol. hat kaum bathochrome Wrkg., wenn jedoch die beiden Chromogene konjugiert sind, findet intensive Farbvertiefung statt; *Iso- u. Terephthalydenbisindandion* (III) haben fast die gleichen Absorptionskurven wie das Benzylidenindandion; stark bathochrome Wrkg. hat das *Methenylbisindandion* (II) (zwei konjugierte Chromogene).

Die Salzbildung einer OH-Gruppe hat bathochrome Wrkg., auch in den Fällen, wo Tautomerie ausgeschlossen ist, im Gegensatz zu der Auffassung von HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 82; C. 1910. I. 620). Vff. beweisen diese Behauptung durch die Absorptionskurven der *K-Salze des 4-Oxybenzyliden-, 3-Methoxy-4-oxybenzyliden-, 3,4-Dioxybenzyliden-, 2-Oxy-5-brombenzyliden- u. p-Oxynaphthylmethylenindandions*, die stark bathochrome Wrkg. gegen die entsprechenden OH-Deriv. haben. Die Absorptionskurven der K-Salze zeigen einen scharfen Knick, der jedoch in diesen Fällen nicht von Isomeren verursacht sein kann, sondern den koordinierten Valenzen des salzbildenden Metalles zuzuschreiben ist.

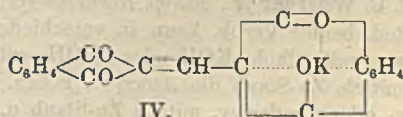
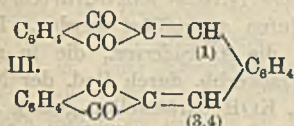
Die Salzbildung einer auxochromen Aminogruppe mit einer starken Säure läßt die ursprüngliche Farbe des nichtsubstituierten Chromogens wieder erscheinen, wie Vff. an den Absorptionskurven des *p-Dimethylaminobenzylidenindandions* u. seines *Chlorhydrats* zeigen. Vff. halten es daher für notwendig, die Definition der Halochromie von BAEYER dahin zu verallgemeinern, daß unter Halochromie nicht nur die B. farbiger Salze, sondern überhaupt jede Farbänderung (Absorptionsspektrum) durch Salzbildung eines Chromogens zu verstehen ist, u. unterscheiden demnach bathochrome u. hypsochrome Halochromie. Sind in einem Mol. zwei konjugierte Chromogene vorhanden, so kann die Salzbildung des einen von ihnen durch Trennung der Komponenten einen hypsochromen Effekt haben, wie Vff. am *Methenylbisindandion* (II) beim Übergang der freien Enolform in das K-Salz (IV) zeigen. — Der Ersatz einer aliph. Kette im Substituenten eines Chromogens durch einen



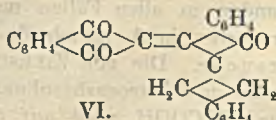
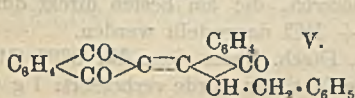
I.



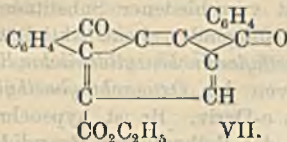
II. (Enolform.) OH



IV.



geschlossenen Ring (gleiche Mol.-Geww., gleiche Grade der Sättigung) wirkt stets bathochrom, wie Vff. an den Absorptionskurven des *Diindons*, des *Benzylidiindons* (V.) u. des *Diindonindan-2,2-spirans* (VI.) zeigen. Beim *Carboxäthyl-o-transfluoracen* (VII.) ist der bathochrome Effekt trotz Vergrößerung der mechan. Festigkeit des Mol. sehr klein im Vergleich zum Diindon, weil bei letzterem Enolisierung stattfinden kann.



Versuche. Eine Reihe von bisher nicht bekannten Indogeniden mußten Vff. zur Vervollständigung ihrer Unterss. herstellen. *o-Tolylidenindandion*,  $C_{17}H_{12}O_2$ , aus äquimol. Mengen *o-Tolylaldehyd* u. *Indandion* (15 Min. Paraffinbad bei  $120^\circ$ ), citronengelbe Nadeln aus sd. Eg., F.  $152^\circ$ ,

unl. in Alkalien, in  $H_2SO_4$  mit Orangefärbung l. — *p-Tolylidenindandion*,  $C_{17}H_{12}O_2$ , citronengelbe Nadeln aus A., F.  $149-150^\circ$ . — *o-Nitrobenzylidenindandion*,  $C_{18}H_{13}O_4N$ , aus äquimol. Mengen *Indandion* u. *o-Nitrobenzaldehyd*, citronengelbe Krystalle aus Nitrobenzol-A.-Mischung, F.  $183^\circ$ , unl. in Alkalien, in konz.  $H_2SO_4$  mit citronengelber Farbe l. — *m-Nitrobenzylidenindandion*, blaßgelbe Krystalle, F.  $246^\circ$ . — *p-Nitrobenzylidenindandion*, citronenfarbene Nadeln aus Mischung (2 Teile Nitrobenzol + 1 Teil A.), F.  $229-230^\circ$ . — *Terephthalylidenbisindandion*,  $C_{20}H_{14}O_4$  (III.), aus *Indandion* (2 Mol.) u. *Terephthalaldehyd* (1 Mol.) bei  $120^\circ$  im Paraffinbad, orangegelbe Tafeln, F.  $320^\circ$  (Zers.). — *Isophthalylidenindandion*,  $C_{20}H_{14}O_4$  (III.), blaßgelbe Nadeln, F.  $274^\circ$  (Zers.). —  $\alpha$ -*Oxynaphthylmethylenindandion*,  $C_{20}H_{12}O_3$ , aus *Indandion* u.  $\alpha$ -*Oxynaphthylformaldehyd*, Pulver aus A., F.  $214-215^\circ$ , in  $H_2SO_4$  mit violetter, in Alkalien mit fuchsinroter Farbe l. —  $\beta$ -*Oxynaphthylmethylenindandion*,  $C_{20}H_{12}O_3$ , orangefarbenes krystallin. Pulver aus Eg., F.  $211^\circ$ , Lsg. in  $H_2SO_4$  violett, in Alkalien rot. — *3,4-Methylendioxyzcinnamylidenindandion*,  $C_{19}H_{12}O_4$ , mit *3,4-Methylendioxyzimtaldehyd*, orangefarbene Krystalle aus Bzl., F.  $224-226^\circ$ , Lsg. in  $H_2SO_4$  violett. — *Anisylidenindandion*,  $C_{17}H_{12}O_3$ , mit *Anisaldehyd*, citronengelbe Nadeln aus Eg., F.  $157^\circ$ , Lsg. in  $H_2SO_4$  orangerot. — *p-Bromsalicylidenindandion*,  $C_{16}H_9O_3Br$ , mit *2-Oxy-4-brombenzaldehyd*, gelbe Nadeln aus A., F.  $229-230^\circ$ , Lsg. in  $H_2SO_4$  citronengelb, in alkoh.  $NH_3$  rotviolett. — Die spektroskop. Bestst., die in Tabellen u. Kurven zusammengestellt sind, wurden mit dem Spektroskop von FORMANEK ausgeführt. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 2. 155—86.) ZANDER.

Harry F. Lewis und Sherman Shaffer, *Zersetzung von Anthrachinon in der Hitze*. Anthrachinon zers. sich oberhalb  $450^\circ$ , so daß man Sublimationen zur Reinigung von Rohware bei ca.  $400^\circ$  vornehmen soll, wobei örtliche Überhitzungen zu vermeiden sind. Die Prodd. der Zers. entstehen nicht durch Oxydation, wobei es einerlei ist, ob die Zers. in Ggw. von Luft, W.-Dampf oder  $O_2$  erfolgt. Es entstehen stets 2 Verbb., eine an der Luft nicht stabile, welche wahrscheinlich aus 2 Mol. Anthrachinon durch Austritt von 1 oder 2 O-Atomen entstanden ist. Sie löst sich in Alkali mit purpuroter Farbe. Die zweite ist beständig u. kaum in Alkali l. Die Zus. beider Verbb. soll noch genauer untersucht werden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 717—18. Mt. Vernon [Ja.]) GRIMME.

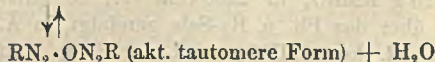
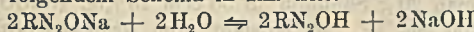
T. C. Whitner jr., *Einige Reduktionsprodukte des 1-Nitro- und 3-Nitrocarbазols*. Die Red. beider Verbb. kann in verschiedenen Stufen ausgeführt werden. Durch Erhitzen mit alkoh. KOH oder NaOH entstehen die *Azoxyderivv.*, die in alkoh. Lsg. mittels Zn-Staub die *Azoverbb.* geben. Hydrazoverbb. durch Red. der Nitro-, Azoxy- oder Azoderivv. mittels Zn-Staub u. alkoh. KOH darzustellen gelang nicht, es entstanden in allen Fällen nur *Aminoverbb.*, die am besten direkt durch Red. der Nitroderivv. in A. mittels Zn-Staub + HCl dargestellt werden.

Versuche. Die von ZIERSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3797 [1909]) zur Darst. von 1- u. 3-Nitrocarbазol angegebene Methode wurde verbessert: 1 g Carbазol in 80 ccm  $CH_3COOH$  wird auf  $60^\circ$  erwärmt u. tropfenweise mit  $HNO_3$  versetzt;

die Reaktionstemp. darf nicht über 80° steigen. Es krystallisiert zuerst aus 3-Nitro-carbazol, gelbe Krystalle, F. 205° (aus CH<sub>3</sub>COOH); aus dem Filtrat durch Eingießen in W. 1-Nitrocarbazol, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 164°. — 3-Azoxycarbazol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 208—209°. — 1-Azoxycarbazol, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. hellgelbe Krystalle, F. 183—185°. — 3-Azocarbazol, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus A. rote Krystalle, F. 215°. — 1-Azocarbazol, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus A. rötlich-braune Krystalle, F. 196—197°. — 1-Aminocarbazol, aus A. F. 226—228°; Acetylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, aus A. F. 170—171°. — 3-Aminocarbazol, aus der Nitroverb. direkt dargestellt F. 254°, aus Azo- oder Azoxyverb. F. 247—248°; Acetylderiv., F. 214°, gibt in Eg. + NaNO<sub>2</sub> die N-Nitrosoverb., aus A. F. 162—164° (Zers.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2326—29. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) HABERLAND.

C. A. Rojahn, *Über Aldehyde heterocyclischer Systeme*. Es sollten die Verhältnisse untersucht werden, die sich bei der Übertragung der bisher bekannten Aldehydgewinnungsverf. auf Heterocyclensysteme ergeben. Pyrazolone erwiesen sich bei dem oft rigorosen Eingriff in das Mol. als zu leicht zersetzlich. Bei substituierten Pyrazolen versagten die Methoden, bis auf die Etardsche Rk., die Spuren Aldehyd lieferte. Nach dem Verf. von ROSEN-MUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 578. 585. 594; C. 1918. I. 1008—10) durch Einw. von H<sub>2</sub> auf die Pyrazolcarbon-säurechloride bei Ggw. von Pd wurden die Aldehyde in guter Ausbeute erhalten. Da die Red. aber nicht bei der Aldehydstufe stehen bleibt, vergiftete ROSEN-MUND den Katalysator mit geschwefeltem Chinolin. Ein solcher Zusatz ist bei heterocycl. N-haltigen Säurechloriden nicht nötig. Die Aldehyde wurden zum Teil in guter Ausbeute erhalten. Diese Beobachtung wurde sowohl bei den Pyrazolen als auch bei den Triazolen gemacht. Folgende Aldehyde wurden dargestellt: mit K. Fahr: 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-aldehyd, F. 142—143°; 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol-4-aldehyd, F. 103—104°; 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-aldehyd, F. 123 bis 124°; 1,3-Diphenyl-5-methylpyrazol-4-aldehyd, F. 132°; 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-aldehyd, F. 145°; mit A. Seitz; 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-aldehyd, Kp. (22) 185°; 1-Phenylpyrazol-5-aldehyd, Kp. über 275° (Zers.); 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-aldehyd (H.); 1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-aldehyd, F. 71°; mit H. Tridoff; 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd, F. 52°; 1,5-Diphenyl-1,2,3-triazol-4-aldehyd. (Apoth.-Ztg. 39. 975—76. Braunschweig, Techn. Hochsch.) DIETZE.

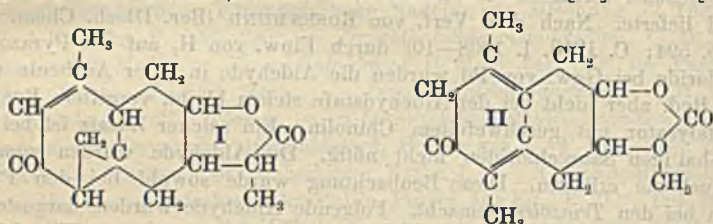
M. Gomberg und W. E. Bachmann, *Die Synthese von Diarylverbindungen mittels der Diazoreaktion*. Das Verf. beruht darauf, daß Diazoniumoxyde (BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 446 [1896]) sich mit einer anderen Komponente umsetzen nach: ArN<sub>2</sub>·O·N<sub>2</sub>Ar + 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 2Ar·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Das Amin wird in Ggw. von möglichst wenig W. diazotiert, die Diazolsg. mit der anderen Komponente versetzt u. die Mischung unter Kühlung u. Rühren tropfenweise mit 15—20%ig. NaOH versetzt, bis ca. 1—2% überschüssiges Alkali vorhanden ist. Man läßt die Temp. auf Zimmertemp. steigen; nachdem die N<sub>2</sub>-Entw. beendet ist, wird die wss. Schicht abgetrennt, der Überschuß der Kupplungskomponente durch Dest. entfernt u. die Diarylverb. durch Wasserdampf übergetrieben. Als Rückstand hinterbleibt ein Gemenge hochmolekularer Verb., da die Diarylverb. ihrerseits wieder mit der Diazoniumverb. reagiert. — Da die Rk. z. B. auch eintritt, wenn C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl zu einer Mischung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + Alkali gegeben wird, kann man annehmen, daß unter diesen Bedingungen das n. Na-Diazotat zuerst gebildet wird, das nach folgendem Schema in Rk. tritt:



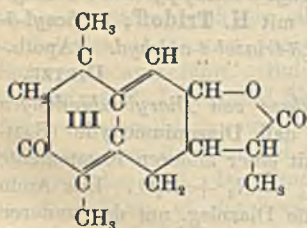
Die Vers. deuten darauf hin, daß eine gewisse [OH<sup>-</sup>] erreicht werden muß, bevor

sich das Diazoxyd bildet. — Nach dem eben beschriebenen Verf. wurden folgende Verbb. synthetisiert: *Diphenyl*, F. 70,5° (Ausbeute 22%), *Phenylthiophen*, F. 42—43° (11%); *p-Cyandiphenyl*, F. 88° (10%); *o-* u. *p* *Bromdiphenyl*; *p-Phenylbenzoesäuremethyl ester*, F. 116,5°; *p-Nitrodiphenyl*, F. 113°; *Phenylpyridin*, F. 54—55°; *p-Bromphenylthiophen*, F. 100° (20%); *m-Bromdiphenyl*, Kp. 299—301°; *p-Chlordiphenyl*, F. 77,7° (41%); *p-Chlorphenylthiophen*, F. 83° (24%); *m-Chlordiphenyl*, Kp. 284—285° (27%); *p-Nitrophenylthiophen*, F. 137—138° (23%); *m-Nitrodiphenyl*, F. 61° (18%); *o-Nitrodiphenyl*, F. 36,7°; *m-Cyandiphenyl*, F. 49° (19%); *m-Cyanphenylthiophen*, F. 53—54° (15%); *p-Diphenylbenzol*, F. 209—210°; *p-Phenylbenzoesäureäthylester*, F. 50° (12%). (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2339—43. Ann Arbor [Mich.], Univ.)  
HABERLAND.

A. Angeli, *Zur Konstitution des Santonins*. Vf. weist darauf hin, daß die von WEDEKIND (Ztschr. f. angew. Ch. 32. 483 [1919]) vorgeschlagene Formel (I) für *Santonin* nicht neu ist. Die darin enthaltene Abänderung gegenüber der alten Formel von CANNIZZARO (II), wurde vom Vf. bereits im Jahre 1907 für notwendig erachtet. Da diese Arbeit (Memorie Accademia dei Lincei [5a] 6. 385 [1907]) in



der chem. Literatur keine Beachtung gefunden hat, gibt Vf. nochmals eine detaillierte Beschreibung seiner Verss. die ihn seinerzeit zu der Neuformulierung des *Santonins* geführt haben. *Santonin* gibt nämlich bei tiefgreifender Oxydation eine gesätt. Säure mit 11 C-Atomen, während nach II eine Säure mit 9 C-Atomen u. nach der



von WEDEKIND seinerzeit vertretenen Formel III sogar eine solche mit nur 8 C-Atomen zu erwarten gewesen wäre. — Oxydiert man 20 g *Santonin* in 50 ccm 15%ig. NaOH langsam bei 0° mit 30 g  $\text{KMnO}_4$  in 500 ccm W., so erhält man schließlich ein mit Ä. extrahierbares Gemisch von *Dioxydsantonin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , u. seiner *Ketosäure*  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , aus dem die 1. Verb. durch Erwärmen des Gemisches mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100° abgetrennt werden kann. Aus Bzl. Krystalle vom F. 261°. Die *Ketosäure* erhält man als Hauptprod., wenn man (statt 30) 40 g  $\text{KMnO}_4$  in 800 ccm W. anwendet. Sirup. Gibt ein *Diphenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ , vom F. 100°, das als 2-bas. Säure fungiert. — Die Säure selbst gibt mit KOH u. J  $\text{CHJ}_3$ , in sd. wss. Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  eine neue sirupöse *Ketosäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , die ebenfalls ein *Diphenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ , vom F. 114—116° liefert. Beide *Ketosäuren* geben bei weiterer Oxydation leicht je 1 Mol *Oxalsäure*. — Die erste *Ketosäure* scheint ident. zu sein mit der später von BARGELLINI bei der Oxydation des *Santonins* mit Ozon (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 248 [1908]) erhaltenen Verb. — Oxydiert man 20 g *Santonin* in 50 ccm 15%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. bei 0° mit 120 g  $\text{KMnO}_4$  in 2200 ccm W., so entsteht eine *Heptantetracarbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , über das Pb- u. Ba-Salz gereinigt, in Ä. l. Sirup, der teilweise kristallisiert. Mit sd. konz.  $\text{HNO}_3$  wird der Sirup entfernt; aus Ä. u. Bzl. allmählich große glänzende Krystalle vom F. 165° unter Entw. von  $\text{CO}_2$ . Ag-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_8\text{Ag}$ .

der chem. Literatur keine Beachtung gefunden hat, gibt Vf. nochmals eine detaillierte Beschreibung seiner Verss. die ihn seinerzeit zu der Neuformulierung des *Santonins* geführt haben. *Santonin* gibt nämlich bei tiefgreifender Oxydation eine gesätt. Säure mit 11 C-Atomen, während nach II eine Säure mit 9 C-Atomen u. nach der von WEDEKIND seinerzeit vertretenen Formel III sogar eine solche mit nur 8 C-Atomen zu erwarten gewesen wäre. — Oxydiert man 20 g *Santonin* in 50 ccm 15%ig. NaOH langsam bei 0° mit 30 g  $\text{KMnO}_4$  in 500 ccm W., so erhält man schließlich ein mit Ä. extrahierbares Gemisch von *Dioxydsantonin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , u. seiner *Ketosäure*  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , aus dem die 1. Verb. durch Erwärmen des Gemisches mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100° abgetrennt werden kann. Aus Bzl. Krystalle vom F. 261°. Die *Ketosäure* erhält man als Hauptprod., wenn man (statt 30) 40 g  $\text{KMnO}_4$  in 800 ccm W. anwendet. Sirup. Gibt ein *Diphenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ , vom F. 100°, das als 2-bas. Säure fungiert. — Die Säure selbst gibt mit KOH u. J  $\text{CHJ}_3$ , in sd. wss. Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  eine neue sirupöse *Ketosäure*  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , die ebenfalls ein *Diphenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ , vom F. 114—116° liefert. Beide *Ketosäuren* geben bei weiterer Oxydation leicht je 1 Mol *Oxalsäure*. — Die erste *Ketosäure* scheint ident. zu sein mit der später von BARGELLINI bei der Oxydation des *Santonins* mit Ozon (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 248 [1908]) erhaltenen Verb. — Oxydiert man 20 g *Santonin* in 50 ccm 15%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. bei 0° mit 120 g  $\text{KMnO}_4$  in 2200 ccm W., so entsteht eine *Heptantetracarbonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ , über das Pb- u. Ba-Salz gereinigt, in Ä. l. Sirup, der teilweise kristallisiert. Mit sd. konz.  $\text{HNO}_3$  wird der Sirup entfernt; aus Ä. u. Bzl. allmählich große glänzende Krystalle vom F. 165° unter Entw. von  $\text{CO}_2$ . Ag-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}_8\text{Ag}$ .



— Aus der Tetracarbonsäure durch Erhitzen auf 170—180° das Lacton einer *Heptantricarbonsäure*,  $C_{10}H_{14}O_5$ , aus Xylol. P. 145°. Liefert mit W. die *Heptantricarbonsäure*,  $C_{10}H_{16}O_6$ , vom F. 88°. Durch Schmelzen mit NaOH erhält man daraus ein *Isomeres* vom F. 127°. — Aus Heptantetracarbonsäure entsteht mit  $CrO_3$  in verd.  $H_2SO_4$  eine sirupöse Säure, aus der ein Ag-Salz von der Zus.  $C_8H_9O_3Ag_3$  isoliert wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 10—16. Florenz, Ist. Super.) OHLE.

**Hubert Bradford Vickery**, *Neuere Fortschritte in der Proteinchemie*. Sammelbericht über das neueste Schrifttum. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1029—30. New Haven [Conn.]) GRIMME.

**A. Cruto**, *Über die chemische Konstitution des Insulins*. Reinigung. Rohes Insulin wird in leicht mit  $H_2SO_4$  angesäuertem 80%ig. A. (auf 1 g 30 ccm) gel., wenn nötig, filtriert u. mit dem gleichen Vol. abs. A. versetzt. Dabei fallen Salze u. unwirksame Eiweißstoffe. Nach 24 Stdn. filtriert. Aus dem Filtrat fällt mit 4—5 Voll. abs. A. das Insulin. Durch 2—3malige Wiederholung dieses Verf. erhält man ein hochwirksames, leicht gelbliches Pulver, von dem 0,8 mg genügen, um den Blutzuckerspiegel eines 2 kg schweren Kaninchens auf 0,45%<sub>00</sub> herabzudrücken. Durch weitere Wiederholung des obigen Reinigungsverf. oder durch Anwendung der Pikrinsäuremethode von Dudley ließ sich die Wirksamkeit dieses Prod. nicht weiter steigern, weshalb Vf. annimmt, reines *Insulinsulfat* in Händen zu haben. Es ist in reinem Zustande nur schwach hygroskop. u. kann ohne Veränderung an der Luft aufbewahrt werden, ist ll. in schwach angesäuertem W. ( $p_H = 5 - 6$ ). Zus.: 47,73% C, 7,27% H, 14,53% N, 1,73% organ. gebundenen S, 5,9%  $H_2SO_4$ , 22,84% O. Unter der Voraussetzung, daß nur 1 Atom S im Mol. des Insulins vorhanden ist, ergibt sich daraus die Bruttoformel  $C_{74}H_{133}N_{20}O_{26}S \cdot H_2SO_4$  mit dem Mol. Gew. 1849. — Es wird aus wss. Lsg. mit  $(NH_4)_2SO_4$  (40%) vollständig gefällt, mit NaCl nur unvollständig. Mit  $HNO_3$  Fällung u. Xanthoproteinrk., gibt die Biuret-u. Millonische Rk., dagegen nicht die Rkk. mit Nitroprussidnatrium, von Mohlisch u. von Adankiewicz. Ist in saurer Lsg. gegen Wärme sehr beständig, dagegen in neutraler oder alkal. Lsg. leicht veränderlich. Ll. in 85%ig. A., sonst unl. Wird von Pikrinsäure u. Gerbsäure vollständig gefällt. Auf Grund dieser Eigenschaften verweist Vf. das Insulin in die Gruppe der Globuline oder Albuminosen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 33. II. 42—45. Ist. naz. med. farmacol.) OHLE.

**Thomas B. Osborne, Charles S. Leavenworth und Laurence S. Nolan**, *Eine Mitteilung über die Anwendung der Methode von Dakin auf Edestin* Derselbe Effekt, den DAKIN (Journ. Biol. Chem. 44. 499; C. 1921. I. 454) durch Anwendung verminderten Druckes bei der Extraktion mit Butylalkohol erreichte, läßt sich auch dadurch gewinnen, daß man die Lsg. der Aminosäuren bei Zimmertemp. unter schnelleren Rühren in eine große, viel Butylalkohol enthaltende Flasche einlaufen läßt. Durch Wiederholung des Prozesses können die Monoaminosäuren fast vollständig extrahiert werden. Sie können dann durch Dest. des  $C_4H_9 \cdot OH$  im Vakuum u. Waschen des Rückstandes mit A. gewonnen werden. Dieses Verf. wurde auf die Spaltprod. des Edestins nach vorheriger Fällung der bas. Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure u. der weniger l. Monoaminosäuren durch direkte Krystallisation aus W. u. verd. A. angewendet. Die Aufarbeitung ergab in der wss. Lsg. kein Anzeichen für Ggw. von Leucin, Valin oder Phenylalamin, für *Oxyprolin*, das aber chem. noch nicht identifiziert werden konnte, Hinweis auf 3,2% des trockenen u. aschefreien Edestins; isoliert wurden *Glutaminsäure*, *Asparaginsäure*, wahrscheinlich gemacht *Glykokoll*, *Oxyglutaminsäure* wurde nicht gefunden. Alkoh. Lsg. In der Prolinfraktion wurden krystallisierbare Stoffe gefunden, die als *Di-ketopiperazine* angesprochen werden müssen. Die Dakinsche Methode kann daher nicht in der Weise benutzt werden, daß dieses aus dem Imino-N der im A. l.

Fraktion berechnet wird. — Es hat sich ferner ergeben, daß bei Verwendung von aus NaCl-Lsg. umkrystallisiertem Edestin Chlorhydrate anderer Aminosäuren in die Prolinfraktion eingehen. (Journ. Biol. Chem. 61. 309—13.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

### E<sub>1</sub>. Enzymchemie.

H. P. Barendrecht, *Saccharase und die zweite Wirkungsart der Wasserstoffionen*. Die vom Vf. früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 1. 39; C. 1920. I. 89) bei Urease gefundene Tatsache, daß das Enzym durch eine Strahlung wirkt, welche vom Substrat u. den H<sup>+</sup>-Ionen in einem konstanten Teilungsverhältnis adsorbiert wird, wurde bei Saccharase bestätigt gefunden. — Aus der Strahlungshypothese wird für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ausdruck  $\frac{m}{n \cdot c + n_1 \cdot a} \cdot 0,4343 \cdot t$  (1) berechnet, indem  $m$  eine der Enzymkonz. proportionale Konstante,  $a$  die Konz. des Rohrzuckers zu Beginn des Vers.,  $t$  die Zeit,  $n$ , das Absorptionsvermögen von invertiertem Rohrzucker im Verhältnis zu dem von Rohrzucker selbst,  $n_1$  das Absorptionsvermögen der H<sup>+</sup>-Ionen,  $c$  die konstant gehaltene [H<sup>+</sup>] (in g pro 100 cem) bedeutet. Durch Kombination der Gleichungen, die diese Formel für 2 verschiedene Zeitpunkte gibt, kann dann  $\frac{1 - n_1}{nc + n_1 \cdot a}$  (2) berechnet werden; die Wiederholung dieses Vorganges bei verschiedenen  $p_H$  ermöglicht die Berechnung von  $n$  u.  $n_1$ . — Aus der Saccharasewrkg. von mit Kieselgur gemischter u. getrockneter Bäckerhefe in 5%ig. Rohrzuckerlsg. wurde  $n = 0,74 \cdot 10^4$  u.  $n_1 = 0,474$  ermittelt. — Die mit diesen Zahlen berechneten Werte für (2) stimmen sehr gut mit den gefundenen Werten überein. — Vf. kommt zu dem Schluß, daß die obige Formel (1), welche selbst frei von jeder Hypothese ist, aussagt, daß Substrat u. H<sup>+</sup>-Ionen den vom Enzym ausgehenden Effekt in konstantem Verhältnis teilen, u. daß die spezif. starke Adsorbierung dieses Effektes durch H<sup>+</sup>-Ionen die Vermutung stützt, daß die Enzymwrkg. eine Elektronenerscheinung ist. (Biochem. Ztschr. 151. 363—70. Delft, Niederl. Preßhefe- u. Spiritusfabr.) A. R. F. HESSE.

Fernand Chodat und Meliton Philia, *Beitrag zum Studium des Phänomens von Ambard (Adsorption von Amylase durch Stärke)*. Bei Einw. von ungekochter Stärke (Weizen, Reis, Gerste, Bohne, Kartoffel, Arrow-root) auf Gersten-, Malz-, Bohnen- oder Speichelamylase wurde nicht, wie AMBARD (C. r. soc. de biologie 83. 1458; C. 1921. I. 299) angibt, die gesamte Enzymmenge, sondern nur ein Teil adsorbiert. Vf. ermitteln dies durch Prüfung der abzentrifugierten Fl. — Die an Weizen- oder Kartoffelstärke adsorbierte Gerstenamylase läßt sich mit löslicher Reisstärke herauslösen. — Bei  $p_H = 6,6$  wird in Ggw. von Citratpuffer, die Gerstenamylase durch Arrow-root-Stärke nicht adsorbiert, während die Amylase in Ggw. von Phosphatpuffer des gleichen  $p_H$  gut adsorbiert wird. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 6. Suppl. 118—22. Genf, Univ.) A. R. F. HESSE.

R. Chodat, J. W. Ross und M. Philia, *Über die Spezifität der Stärken*. Die Einw. von Gerstenamylase auf Reis-, Weizen-, Arrow-root- oder Kartoffelstärke verläuft mit verschiedener Geschwindigkeit. Das Verhältnis zwischen den Stärken ändert sich nicht, wenn man die Stärken vorher mit HCl l. gemacht hat. Die gleiche Spezifität bleibt bemerkbar, wenn man den Stärkabbau mit der Jodrk. verfolgt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [5] 6. Suppl. 122—26.) A. R. F. HESSE.

L. L. Harter und J. L. Weimer, *Vergleich der von verschiedenen Arten von Rhizopus gebildeten Pektinase*. (Vgl. Journ. Agricult. Research 21. 609; C. 1921. III. 1248). Die Menge der gebildeten Pektinase ist bei den einzelnen Arten, die unter gleichen Bedingungen gewachsen waren, verschieden. Die Mycelien der

Spezies *Rh. nigricans* (I), *microsporus* (II), *chinensis* (III) u. *artocarpi* (IV) enthalten wenig Pektinase; die Nährsubstrate von I u. IV enthalten verhältnismäßig wenig, die von II u. III viel Enzym. Dabei ist zu bemerken, daß I u. IV parasitär auf süßen Kartoffeln wachsen, während die beiden anderen Arten keine Parasiten sind. — Die Spezies *Delema*, welche viel auf süßen Kartoffeln sich findet, sondert die Hauptmenge des Enzyms in das Substrat ab. — Die typ. Parasiten *Rhizopus arrhizus*, *reflexus*, *oryzae*, *nodosus*, *tritici* u. *maydis* enthalten sehr große Mengen Pektinase, die teils im Mycel, teils im Substrat gefunden wird. (Journ. Agricult. Research 22. 371—77.)

A. R. F. HESSE.

L. L. Harter und J. L. Weimer, *Einfluß des Substrates und seiner Wasserstoffionenkonzentration auf die Bildung von Pektinase*. (Vgl. vorst. Ref.) In allen Verss. wurde der das Rotwerden süßer Kartoffeln bewirkende Pilz *Rhizopus tritici* benutzt. — Bei Kultur auf verschiedenen Substraten wurde gefunden, daß das die Zellwände auflösende Enzym Pektinase gebildet wurde in Abkochungen von Faserbohne, irischer Kartoffel, Mohrrübe, Rübe u. süßer Kartoffel; es wurde nicht gebildet auf Abkochung von Backpflaumen oder auf Nährlsg. nach CZAPEK, PFEFFER oder RICHARDS oder auf Fleischbrühe. — Enthielt CZAPEKS Nährlsg. Pektin als C-Quelle so wurde viel, enthielt sie Pektin + Glucose so wurde wenig Enzym gebildet. — Beim Wachsen von *Rhizopus* auf CZAPEKS Lsg. mit Glucose als C-Quelle wurde das Nährsubstrat in 4 Tagen so sauer (bei 20% Glucose von  $p_H$  5,24 auf  $p_H$  1,93), daß durch die Säure bereits die Mittellamellen der Kartoffelscheiben gelöst wurden. — Ein Einfluß des  $p_H$  auf die B. von Pektinase konnte nicht beobachtet werden. — Das Wachstum des Pilzes, gemessen am Gewicht des Mycels war am besten bei einem anfänglichen  $p_H = 8,21$  der Lsg., das in drei Tagen den Wert von  $p_H$  3,86 annahm. — Der in CZAPEKS Lsg. verbrauchten Glucosemenge entspricht die Menge des gebildeten Mycels. (Journ. Agricult. Research 24. 861—78. Bureau of Plant Industry.)

A. R. F. HESSE.

H. v. Euler und K. Myrbäck, *Gärungs-Co-Enzym (Co-Zymase) der Hefe*. VI. *Weitere Isolierungsversuche*. (V. vgl. S. 2056.) Die früheren Verss. über Adsorption der Co-Zymase an  $Al_2O_3$  wurden bestätigt. — Zur ersten Reinigung der Co-Zymase wird folgendes Verf. angegeben. Ausgangsmaterial  $ACo = 200$ ; Fällung mit Pb-Acetat (auf Kochsaft aus 5 kg Hefe etwa 200 g) bei  $p_H = 6$ ;  $ACo = 700$ ; die Pb-haltige Lsg. wurde durch NaOH auf  $p_H = 10$  gebracht, u. der erhaltene Ndd. mit  $H_2S$  zersetzt;  $ACo = 2000-6000$ . Die eingeeengten Lsgg. geben mit Tannin weiße bald violett werdende Ndd., deren filtrierte wss. Lsgg.  $ACo = 7000-17000$  zeigen. — Werden die Filtrate der Pb-Ndd. mit Phosphor- oder besser mit Kieselschwefelsäure gefällt ( $p_H = 6$ ) u. die erhaltenen Ndd. mit Baryt zersetzt, wobei die Fl. nie Phenolphthalein röten darf, so erhält man Lsgg., deren beste nach Entfernung des Ba  $ACo = 24700$  bei einem Aschegehalt von 36,3% hat ( $ACo$  aschefrei = 40000). Der Aschegehalt vermindert sich beim Einengen durch ausfallendes  $BaSO_4$  auf 20,3%. Die Lsgg. geben starke Rk. von MOLISCH, starke Ninhydrin- u. Diazork., keine Rk. nach MILLON, keine oder äußerst schwache Xanthoproteink. u. reduzieren nicht Fehlingsche Lsg. Das beste Präparat enthält 2,36% P u. 11,6% N. Mit Jodjodkalium u. mit Kaliumquecksilberjodid entstehen keine Ndd. Mit  $CuSO_4 + NaOH$  entsteht eine tief dunkelblaue Lsg. — Co-Zymase wird nicht von  $Cu(OH)_2$  oder  $HgCl_2$  gefällt. — Durch Behandeln mit Pt +  $H_2$  konnte keine Herabsetzung der Aktivität erreicht werden. — Co-Zymase adsorbiert Jod, wobei die Co-Zymase nicht geschädigt wird. — Vff. machen längere Ausführungen über die physiolog. Bedeutung der von ihnen zu den *Kinasen* gerechneten Co-Zymase u. geben eine Zusammenstellung der bisher ermittelten Eigenschaften. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 281—306. Stockholm, Hochsch.)

A. R. F. HESSE.

**J. Hatano**, *Über Amygdalinspaltung durch Takadiastase*. (Vgl. S. 1927). 0.3 g Takadiastase spalten 1 g Amygdalin in 100 cem W. + 1 cem Toluol in 24 Stdn. zu 62,5%, in 72 Stdn. zu 97,99, in 120 Stdn. zu 99,46%, unter B. von Glucose, HCN u. Benzaldehyd. Der gebildete Zucker wurde titrimetrisch bestimmt nach Entfernung von HCN u. Benzaldehyd (der zu 92,7% als p-Nitrophenylhydrazon bestimmt werden konnte). Das p<sub>H</sub> war zu Beginn des Vers. = 6,5 u. am Ende = 6,2. (Biochem. Ztschr. 151. 498—500.) A. R. F. HESSE.

**J. Hatano**, *Über die Spaltung verschiedener β-Glucoside durch Takadiastase*. Daß Takadiastase neben der α-Glucosidase auch eine β-Glucosidase enthält, wurde außer an der Spaltung von Amygdalin (s. vorst. Ref.) an der Spaltung von β-Methylglucosid, Salicin u. Asculin erwiesen. β-Methylglucosid wurde bei p<sub>H</sub> = 6,8 (ohne Puffer) in 240 Stdn. zu 35,3% gespalten, während es nach HATORI (S. 1804) bei p<sub>H</sub> = 5,6 durch Takadiastase nicht gespalten wird. Salicin wird zu 93,75% in 168 Stdn. gespalten. Angewandt wurden 1,5 g Glucosid + 0,5 g Takadiastase in 75 cem W. + 1 cem Toluol. (Biochem. Ztschr. 151. 501—3. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) A. R. F. HESSE.

**Helen Miller Noyes, Kanematsu Sugiura und K. George Falk**, *Studien über Enzymwirkung*. XXVIII. *Die freiwillige Zunahme der Aktivität von Lipase und Protease in Gewebeextrakten*. (XXVII. vgl. S. 57.) Bei der Unters. von Extrakten aus ganzen jungen Ratten, aus Kaninchenleber oder -muskel u. aus menschl. Uterusfibromyom wurde beim Stehenlassen der Lsgg. in manchen Fällen eine Zunahme in andern eine Abnahme oder ein Gleichbleiben der enzymat. Wrkg. beobachtet. Wurden Zunahmen erhalten, so wurden sie nicht bei allen Substraten beobachtet. So nahm die Lipase zu bei Wrkg. auf Buttersäureester, während sie bei Einw. auf andere Ester unter den gleichen Bedingungen keine Zunahme erfuhr. Bei Trypsin wurde eine etwaige Zunahme bei der Einw. auf Casein u. in geringerem Maße bei Gelatine als Substrat beobachtet. Bei Pepton als Substrat wurden meist Abnahmen erhalten. — Wichtig erscheint den Vf., daß wie schon früher (vgl. MC GUIRE und FALK, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1539; C. 1923. III. 498) an Sucrase u. von WILLSTÄTTER u. POLLINGER (LIEBIGS Ann. 430. 269; C. 1923. III. 452) an Peroxydase beobachtet ist, eine B. von Enzym auch außerhalb des Organismus erfolgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1885—89. New York, ROOSEVELT-Hospital.) A. R. F. HESSE.

**J. Magat**, *Klinische Untersuchungen über Katalase*. Die Best. der Katalase erfolgt nach der Methode von JOLLES u. OPPENHEIM. Die von je 1 cem unverd. Blutes zersetzte Menge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (in mg) wird „Katalasespiegel“ des Blutes genannt. Dieser betrug im Sommer 1923 in Deutschland bei gesunden Personen im nüchternen Zustande durchschnittlich 18,6, 1/2 Sde. nach dem Essen 21,5; im unblockierten Holland dagegen 29. — Aus seinen Unterss. zieht Vf. für Verwendung der Best. des Blutkatalasespiegels vor u. nach dem Essen folgende Schlüsse. Die Senkung des Katalasespiegels unter 19 nüchtern u. 21 nach dem Essen deutet auf Erschöpfung oder Unterernährung auf exogener oder endogener Basis hin. — Dauernd unternormaler Katalasespiegel bei klin. gesunden Menschen spricht für Vitaminmangel in der Nahrung. — Die mit Kachexie einhergehenden Erkrankungen, wie bösartige Tumoren, Tuberkulose, perniziöse Anämie, Zuckerharnruhr u. a. sind durch einen niedrigen Blutkatalasespiegel gekennzeichnet. — Die paradoxe Erhöhung des Katalasespiegels bei den eben genannten Erkrankungen scheint ein ungünstiges Zeichen zu sein u. mit schweren Störungen der Zellfunktion zusammenzuhängen. Bei Basedow, Paralysis agitans, Arthritis deformans ist der Katalasespiegel im Gegensatz zur allgemeinen Ernährungslage hoch. — Bei pluriglandulärer Insuffizienz mit vorwiegender Beteiligung der Schilddrüse u. des Eierstocks, bei Paralysis agitans, Arthritis deformans, bei Diabetes mellitus im kachektischen

Stadium u. bei Acetonurie tritt nach dem Essen ein Sinken des Katalasespiegels (statt Erhöhung) ein. — Bei pernicioser Anämie ist der Blutkatalaseindex nach VAN THIENEN erhöht, was als besonders ungünstiges Zeichen gilt. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 42. 95—106. Berlin, Charité.) A. R. F. HESSE.

E<sub>2</sub>. Pflanzenchemie.

**J. S. Mc Hargue**, *Eisen- und Mangan Gehalt gewisser Samengattungen*. Unters. über den Fe- u. Mn-Gehalt einer größeren Anzahl verschiedener Samen ergaben, daß der durchschnittliche Mn-Gehalt des unter n. Bodenverhältnissen erzeugten Weizenserums u. Hafers dem durchschnittlichen Fe-Gehalt nahezu gleich ist. (Weizen 0,0039% Fe, 0,0047% Mn; Hafer 0,0050% Fe, 0,0049% Mn). Die Leguminosensamen enthielten viel weniger Mn als Fe. (Fe 0,0074—0,0156%, Mn 0,0012 bis 0,0039%). In den Gräsern sind die Fe- u. Mn-Gehalte bei den verschiedenen Varietäten großen Schwankungen unterworfen, doch sind die Durchschnittsergebnisse nahezu gleich. (Journ. Agricult. Research 23. 395—400. 1923. Kentucky, Agric. Exp. Stat.) BERJU.

**D. A. Herbert**, *Schmerzhafte Krystalle in Pflanzen*. Scharfe, Schmerzen verursachende Krystalle sind im Pflanzenreich weit verbreitet; sie haben die Form von Raphiden, bestehen aus *Ca-Oxalat* u. wirken in der Hauptsache mechanisch. Zur Unters. wurden die Cabo Negropalme (*Arenga pinnata* Merr.), die Dumayaka (*Arenga tremula* Bacc.) u. die Pungapung (*Amorphophallus campanulatus* Blume) verwendet. Die Wrkg. besteht aus 2 verschiedenen Stadien, 1. der mechan. Wrkg. der Raphiden beim Eindringen in die Haut, 2. des Eintritts eines proteolyt. Enzyms durch die kleinen Wunden, wodurch die Entzündung zum größeren Teil entsteht. Die Entfernung der Krystalle durch Filtrieren beseitigt die reizenden Eigenschaften nicht völlig. Die Wrkg. muß als durch die Vereinigung der beiden Faktoren verursacht angesehen werden. (Science 60. 204—5. Los Banos [P. I.], Univ.) DIETZE.

**E. K. Nelson**, *Die nicht flüchtigen Säuren des Pfirsichs*. Ausgepreßter Pfirsichsaft wurde durch Versetzen mit A. von Pektinstoffen befreit u. die Säuren aus dem Filtrat durch Zugabe von Pb-Acetat ausgefällt, isoliert u. in die Äthylester übergeführt; die Ester wurden fraktioniert u. die aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Säuren in die Hydrazide übergeführt. Es ergab sich, daß die Säuren hauptsächlich ein Gemisch von *l-Äpfelsäure* u. *Citronensäure* in fast gleicher Menge waren. *Dihydrasid der l-Äpfelsäure*, F. 177—179°. — *Trihydrasid der Citronensäure* aus A., F. 145°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2337—38. Washington, U. S. A. Dep. of Agricult.) HABERLAND.

**C. O. Swanson**, *Blausäure in Sudangras*. Wenn das Gras mit W. bei Zimmertemp. mazeriert u. digeriert wird, entsteht HCN, die in der frischen Pflanze selbst im freien Zustande nicht enthalten ist, u. zwar durch Enzymwrkg., die B. bleibt aus, wenn das Material mit h. W. übergossen wird oder bei Ggw. von Säuren oder starken Alkalien. Die B. erfolgt reichlicher, wenn die Pflanze in kräftigem Zustande ist, mehr im Sommer als im Herbst, u. hauptsächlich aus den Blättern. Welkes Gras enthält vorgebildete HCN. Der Gehalt ist geringer als bei Sorgho oder Kafferngras. (Journ. Agricult. Research 22. 125—38. 1921. Kansas State Agric. Coll.) SPIEGEL.

**K. Feist** und **H. Bestehorn**, *Über den Gerbstoff des Eichenholzes. Methoden zur Gewinnung und Reinigung von Gerbstoffen*. I. Teil. Der Rohgerbstoff wurde durch Extraktion des Holzes mit Aceton-A. gewonnen; er enthielt alle im Eichenholz vorhandenen wesentlichen Gerbstoffbestandteile, *Phlobaphen* u. *Ellagsäure*. In den Lsgg. der Gerbstoffe liegen, kolloid-chem. betrachtet, besondere Verhältnisse vor. Weitgehenden Einblick in die Natur einer Lsg. gestattet die Anwendung des elektr. Stromes. Ein Verf. der Elektroosmose wird beschrieben, mit dem sich der

amorphe Eichenholzgerbstoff von den anorgan. Beimengungen vollständig befreien läßt. Die einer Lsg. zugesetzten anorgan. Nährsalze ließen sich daraus wieder völlig entfernen. Wahrscheinlich wird das Verf. bei der Reinigung auch vieler anderer amorpher Gerbstoffe gute Dienste tun. Der dazu verwendete einfache App. ist bequem an jede Lichtleitung anzuschließen; man kann mit ihm bei kleiner Elektrodenfläche u. geringem Aufwand an Pt relativ große Mengen an Lsg. verarbeiten. (Arch. der Pharm. 262. 291—304. Göttingen, Univ.) DIETZE.

**L. N. Markwood**, *Abscheidung und Eigenschaften der Alkaloide und des Öles der Samen des Ritterspornes (Delphinium consolida)*. Bei der Extraktion der Samen mit A. (95%), der 5% HCl enthielt, wurden ca. 25% fettes Öl erhalten, das grünlichgelb war, schwach nach Ricinusöl roch u. D.<sup>20</sup> 0,889, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4581, VZ. 181,2, SZ. 189,5 (Referent), Jodzahl 87,8, Acetylzahl 34,9 hatte, l. in A., PAe., Chlf. u. in 95%ig. A. war. Ferner wurden gefunden die Alkaloide *Delsolin*, C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>3</sub>, F. 207—209°, ll. in A. u. Chlf., wl. in W., sowie *Delcosin*, C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>6</sub>, F. 198—199°, ll. in Chlf. u. A., swl. in W. u. Ä. Letzteres ist ident. mit einem Alkaloid, das **KELLER** früher (Arch. der Pharm. 248. 468) erhalten hat. Ein drittes krystallin. Alkaloid konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 696—702.) DIETZE.

### E<sub>3</sub>. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

**W. E. Tottingham**, *Temperaturwirkungen im Pflanzenstoffwechsel*. Durch Vers. in einem durch Abbildung u. Beschreibung erläuterten Gewächshause, dessen Temp.- u. Feuchtigkeitsverhältnisse genau geregelt werden konnten, an Rotklee u. Buchweizen wurde festgestellt, daß unabhängig von gewissen Änderungen des Bodens u. anderen Vegetationsfaktoren bei niederen Temp. in den Pflanzen mehr Polysaccharide gebildet werden als bei höheren. Für den N-Gehalt in den Stengeln u. Blättern wurde das Entgegengesetzte gefunden. (Journ. Agricult. Research 25. 13—30. 1923. Wisconsin, University.) BERJU.

**J. H. ver Hulst, W. H. Peterson und E. B. Fred**, *Verteilung der Pentosane in der Maispflanze während der verschiedenen Entwicklungsstadien*. Von einem Gehalt von 7,4% in den Körnern nimmt der Pentosangehalt im Laufe der Entw. bis zur Reproduktion bis zu 31,8% in den Kolben zu. Die einzelnen Teile der Pflanzen zeigen geringere Schwankungen, doch nimmt auch hier die Gesamtmenge der Pentosane u. der %-Gehalt beständig zu. Methylpentosane waren in der Maispflanze nur in Spuren (0,37%) enthalten. Obgleich die dem Maisgewebe zugesetzte Rhamnose bei der analyt. Unters. nicht quantitativ wiedergefunden wurde, war das Gewicht des in h. A. l. Phloroglucids ungefähr das gleiche, welches bei der Unters. des Maisgewebes u. der Rhamnose für sich gefunden wurde. Freie Pentosen waren während der [ganzen Entwicklungsperiode in der Maispflanze enthalten (0,6—1,7%). Das Maximum wurde in den Stengeln während der Körnerbildung, also zur Zeit des größten Zuckerreichtums der Maispflanze gefunden. Durch Reinkulturen des die Cellulose fermentierenden *Bacillus flavigena* u. eines chromogenische Pentose fermentierenden Mikroorganismus, welcher aus dem grünen Maisgewebe isoliert wurde, u. durch *B. coli communis* wurden bis zu 12,8% Pentosane des grünen Mais zerstört. (Journ. Agricult. Research 23. 655—64. 1923. Wisconsin, Agric. Exp. Stat.) BERJU.

**Annie May Hurd**, *Acidität des Maises und deren Beziehung zur Wachstumsenergie*. (Vgl. auch S. 1554.) Die [H] der oberen Teile der untersuchten Maispflanzen lag zwischen 5,0—5,6 p<sub>H</sub> u. war um so größer, je langsamer sich die Pflanzen entwickelten. Zur Neutralisation von 10 ccm Preßsaft aus den am langsamsten wachsenden Pflanzen wurden 10 ccm 1/20-n. NaOH verbraucht u. für die gleichen Preßsaftmengen der wachstumsfreudigeren Pflanzen entsprechend weniger,

bis 5 cm bei den bestentwickelten. Die Konz. der titrierbaren Säuren u. die [H] war in den Blättern stets größer als in den Stengeln. In den Pflanzen der am meisten zurückgebliebenen Parzellen war die titrierbare Säurekonz. in den Stengeln mindestens  $\frac{1}{2}$  so groß als in den Blättern u. in den schnellwachsenden Pflanzen  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ . Die D. der aus den Blättern gewonnenen Preßsäfte war stets größer als die der Stengel. (Journ. Agricult. Research. 25. 457—69. 1923. U. S. A. Dep. of Agric.)

BERJU.

F. R. Davison, H. E. Brewbaker und N. A. Thompson, *Sprödes Stroh und andere Abnormalitäten des Roggens*. Die Unters. n. u. spröder Strohhalme ergab einen niedrigen Rohfaser- u. Pentosengehalt (bezw. 14 u. 34%) im Gegensatz zum n. Stroh (bezw. 32 u. 25%). Augenscheinlich werden die Kohlenstoffhydrate in den spröden Pflanzen nicht in n. Weise in Cellulose umgebildet, sondern häufen sich als Pentosane an. (Journ. Agricult. Research 28. 169—72. Minnesota Agricult. Exp. Stat.)

BERJU.

James F. Breazeale, *Die Ernährung der Pflanzen als eine elektrische Erscheinung betrachtet*. Vf. untersuchte den zeitlichen Verlauf der Nährstoffaufnahme der Weizensämlinge aus Nährlsgg. durch Best. der Trockensubstanz N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. K<sub>2</sub>O der in 3tägigen Intervallen entnommenen Pflanzen, u. in Pflanzen, die sich täglich 1, 2, 4 Std. usw. in der Nährlsg. befanden u. dann in dest. W. übergeführt werden, ferner wenn die Pflanzen abwechselnd einen Tag in der Nährlsg. u. den folgenden Tag in dest. W. gehalten wurden. Schließlich wurde untersucht in welchem Verhältnis 2 verschiedene, in einem Gefäß getrennt voneinanderwachsende Pflanzen (Mais u. Hafer), die in der Nährlsg. ihnen gebotenen Elemente aufnehmen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Unters. sind folgende: Das Nährstoffbedürfnis der Pflanzen nimmt mit deren fortschreitender Entw. zu. Die ihnen zugeführten Nährstoffe werden von den Pflanzen direkt u. nicht durch Vermittlung der Bodenbestandteile aufgenommen. Nicht die Moleküle, sondern die Ionen durchdringen die Wurzelmembrane u. bewegen sich als elektr. Ladungen durch die Kolloide nach den Geweben hin. Es kann daher die Ernährung der Pflanzen als eine elektr. Erscheinung aufgefaßt werden, der zufolge auch in der Bodenslg. selbst sich die Ionen frei bewegen u. die Aufnahme der Pflanzennährstoffe unabhängig von den die Wurzeln berührenden Bodenelementen vor sich gehen kann. Die Pflanzen scheinen im ersten Anfangsstadium ihrer Entw. ein besonders starkes K-Bedürfnis zu haben. (Journ. Agricult. Research 24. 41—54. 1923. U. S. A. Dep. of Agric.)

BERJU.

R. B. Espino und Jose B. Juliano, *Absorption der Kulturlösungen durch die Wurzeln der Cocospalme*. Einzelne oder mehrere Wurzeln von Kokospalmen wurden ausgegraben u. 5 cm lange Teile derselben in Nährlsgg. eingetaucht, welche alle unentbehrlichen Pflanzennährstoffe entweder in Form von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. MgSO<sub>4</sub> (3-Salztype) oder außer diesen Salzen noch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4-Salztype) enthielten. Die Konz. der gesamten Salze lag zwischen 0,01225 u. 0,1536 g·Mol pro l. In bestimmten Intervallen wurde vor Erneuerung der Nährlsgg. die von den Wurzeln absorbierte Salzmenge bestimmt. Bei gleichbleibender Gesamtkonz. war ferner die relative Menge der einzelnen Salze mehrfach variiert worden. Die Best. der absorbierten Salzungen zeigte die größte Absorptionsgeschwindigkeit bei Anwendung einer Salzlg. von der 4-Salztype der höchsten Konz., die aus je einem Teile KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. 5 Teilen MgSO<sub>4</sub> bestand. Außer dem Einfluß der Salzkonz. wurde die während der einzelnen Tagesabschnitte absorbierte Salzmenge bestimmt, u. der Einfluß der klimat. Verhältnisse auf die Absorptionsgeschwindigkeit verfolgt. (Philippine Journ. of Science 25. 51—74. Los Baños, Coll. of Agric.)

BERJU.

**E. Blanck und F. Alten**, *Ein Beitrag zur Frage nach der Einwirkung des Titans auf die Pflanzenproduktion*. Bei den Vegetationsverss. der Vff. an Senf u. Mais hatte Natriumtitanat im Gegensatz zu den Befunden von NEMEC u. KAŠ (Biochem. Ztschr. 140. 315; C. 1924. I. 57) keinen Einfluß auf die Erträge. (Journ. f. Landw. 72. 103—10. Göttingen.)

BERJU.

**W. W. Garner, J. E. McMurtrey, C. W. Bacon und E. G. Moss**, „*Sand Drown*“ eine Chlorose des Tabaks infolge Magnesiummangels und die Beziehungen der Sulfate und Chloride des Kaliums zu dieser Krankheit. Durch Gefäß- u. Feldverss. wurde festgestellt, daß die besonders auf Sandböden auftretende chlorot. Erkrankung der Tabaksblätter dem Mangel an l. Mg im Boden zuzuschreiben ist, u. daß die Krankheit nach Düngung mit Mg-freiem  $K_2SO_4$  zunimmt, während durch Verabreichung von  $MgSO_4$  u.  $MgCl_2$  das Auftreten dieser Krankheit verhindert wird, u. entsprechend große KCl-Gaben keinen Einfluß auf den Verlauf u. die Entstehung dieser Krankheit haben. Auch nach Anwendung organ. Dünger, wie Stalldünger, welche größere Mg-Mengen enthalten tritt diese Krankheit nicht auf. Die nach heftigen Regenfällen beobachtete größere Verbreitung dieser Krankheit wird auf Auslaugung l. Mg-Salze aus dem Boden zurückgeführt, u. die Richtigkeit dieser Annahme dadurch experimentell bestätigt, daß bei Gefäßverss. mit Tabak in Sandböden der Boden mit Nährsgg. ausgelaugt wurde, denen je 1 der 6 wichtigsten Nährelemente N, P, K, S, Ca, Mg fehlte. Da bei den üblichen Vegetationsverss. in geschlossenen Gefäßen, die unter natürlichen Verhältnissen sich abspielenden Auslaugungsprozesse verhindert werden, fehlt diesen ein Vorgang, der auf freiem Felde eine bedeutende Rolle spielt. Schon aus diesem Mangel können gewisse Differenzen zwischen den Ergebnissen der Feld- u. Gefäßverss. erklärt werden. (Journ. Agricult. Research. 23. 27—40. 1923.)

BERJU.

**Karl Myrbäck und Berit Everitt**, *Über die Einwirkung von lebender Hefe auf Milchsäure*. Die erhaltenen Ergebnisse stehen mit denen von FÜRTH u. LIEBEN (Biochem. Ztschr. 132. 165; C. 1923. I. 1286) in voller Übereinstimmung. — Auf die gewöhnliche alkoh. Gärung durch Trockenhefe hat Zusatz von Lactat keine Einw. Bei Lsgg., die sauerer als (das Optimum)  $p_H = 6,5$  sind, verschiebt Lactatzusatz das  $p_H$  u. wirkt dadurch scheinbar fördernd. — Bei Gärung mit lebender Hefe tritt eine kleine, nicht erklärte Aktivierung durch Lactat ein. — Mit Trockenhefe oder frischer Hefe ohne Lüftung tritt kaum eine Zerstörung von zugesetzter Milchsäure ein. Dagegen findet man bei  $O_2$ -Lüftung einen starken Verbrauch von Milchsäure. — Das Verb. von Kohlenhydrat bei gleichzeitigen Milchsäurezusatz konnte nicht eindeutig ermittelt werden. — Die Best. der Milchsäure erfolgt nach einem von G. EMBDEN mitgeteiltem Verf., welches darin besteht, daß zunächst das Eiweiß nach SCHENK mit HCl u.  $HgCl_2$  entfernt u. dann nach Entfernung der Kohlenhydrate die Milchsäure in schwefelsaurer Lsg. mit  $KMnO_4$  zu Acetaldehyd oxydiert wird (vgl. FÜRTH u. CHARNASS, Biochem. Ztschr. 26. 199. [1910]). Der Aldehyd wird mit Bisulfit gebunden u. durch Jodtitration bestimmt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 272—80. Stockholm, Hochsch.)

A. R. F. HESSE.

**O. Polano und K. Dietl**, *Die Einwirkung der Hautabsonderung bei der Menstruierenden auf die Hefegärung*. Verss. ergaben, daß zur Zeit der Menstruation das Hautsekret der Hand in allen Fällen eine Beeinflussung der Hefegärung bewirkt. Die während der Periode vorhandene stärkere Absonderung von Stoffen, die n. im Hautsekret vorhanden sind, genügt, um den Einfluß der Menstruierenden auf die Hefegärung zu erklären, ohne daß man ein unbekanntes Menotoxin anzunehmen braucht. Der verschiedene Einfluß der Hand der Menstruierenden erklärt sich dadurch, daß eine Verb. verschiedener Hautsekrete besonders wirksam ist. (Münch. med. Wchschr. 71. 1385—88. München, Univ.)

FRANK.



Ch. Schweizer und H. Geilinger, *Die Reaktion von Cannizzaro im Mechanismus der alkoholischen Gärung.* (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 62. 20 bis 31; C. 1924. II. 483.)  
GROSSFELD.

Grace Mc Guire und K. George Falk, *Der Einfluß von Insulin auf die Traubenzucker vergärende Wirkung von Bacillus coli.* Insulin beeinflusst die Vergärung von Traubenzuckerbouillon durch Kolibakterien nicht. (Journ. Biol. Chem. 60. 489—90. New York.)  
MÜLLER.

#### E<sub>4</sub>. Tierchemie.

Erik Jorpes, *Zur Frage nach den Pankreasnucleinsäuren.* Pankreasdrüse des Rindes wurde auf die etwa darin enthaltenen Pentosenucleotide der Hefenucleinsäure untersucht. (Vgl. HAMMARSTEN u. JORPES, Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 224; C. 1922. I. 823.) Aus dem alkal. Drüsenextrakt wurde ein Nucleoprotein ausgefällt, mit Pikrinsäure nach LEVENE enteiweißt u. im eiweißfreien acetathaltigen Filtrat die Thyminucleinsäure mit A. gefällt. Im Filtrat davon die Nucleinsäuren mit Pb-Acetat niedergeschlagen u. nach Entfernen des Pb, der H<sub>2</sub>S im Filtrat mit Luft u. die Pikrinsäure durch Ausschütteln mit Ä. entfernt. Sodann wurde in h. CH<sub>3</sub>OH gel. Brucin bis zur schwach alkal. Rk. zugesetzt. Schwerl. Brucinsalz fiel aus. Nach teilweisem Eindampfen des Filtrats im Vakuum erhielt Vf. einen weiteren Nd. In der Lsg. verblieb etwa die gleiche Menge phosphorhaltiges Brucinsalz wie im Nd. — Reinigung u. Aufspaltung etwa noch vorhandener Polynucleotide im Nd. u. Filtrat getrennt vorgenommen. Nach Zers. des Brucinsalzes in NaOH-haltiger (1%) Lsg., 20 Min. in strömendem Wasserdampf erhitzt, darauf nochmals mit Pb-Acetat gefällt, wonach 6—8 Std. Durchleiten von H<sub>2</sub>S. Die beiden Filtrate mit Brucin gefällt. Die aus dem Nd. gewonnene Fällung (I) als schwerl. Brucinsalz, die aus dem Filtrat gefällte Fraktion (II) als ll. Brucinsalz bezeichnet.

I 3 mal aus einem Überschuß von 35% ig. sd. A. umkrystallisiert. Vf. findet darin im Gegensatz zu der Annahme von FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 145; C. 1922. I. 455) keine Anwesenheit der Zersetzungsprodd. von Thyminucleinsäure, sondern ein Gemisch der Dibrucinsalze von Guanylsäure:  $[C_{10}H_{14}N_5O_5 \cdot P(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 + 7H_2O]$  u. stickstoffärmeren Pyrimidinpentosenucleotiden. — Trennung einzelner Nucleotide. Nach völliger Zerstörung der Purinnucleotide mittels einer 2std. sauren Hydrolyse mit 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach LEVENE und JACOBS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1027; C. 1911. I. 1862) wurden die Purine als Ag-Salze gefällt u. im Filtrat die Pyrimidinnucleotide mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ba(OH)<sub>2</sub> bei schwach alkal. Rk. niedergeschlagen. Nach Entfernen von Ag u. der freien H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, im Filtrat die freien Pyrimidinnucleotide erhalten. Fällung mit Brucin ergab nach 8maligem Umkrystallisieren aus 35% ig. sd. A. im Nd. das *Dibrucinsalz der Uracil-pentosephosphorsäure*  $[C_9H_{13}N_2O_9P(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 + 7H_2O]$ , in der Mutterlauge das *Dibrucinsalz der Cytosin-pentosephosphorsäure*  $[C_9H_{14}N_3O_9P(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 + 7H_2O]$ .

In II konnte diese letztere Verb., auch durch Umwandlung in das Pb-Salz (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>PO<sub>5</sub>Pb), nachgewiesen werden. Dagegen wurde das in Analogie zu Hefenucleinsäure in II vermutete Adeninnucleotid nicht gefunden. Das V. von einem der Hefenucleinsäure nahestehenden Polynucleotid im Pankreas ist nach diesen Befunden wahrscheinlich. (Biochem. Ztschr. 151. 227—45. Stockholm. Karolin. Inst.)  
TENNENBAUM.

D. Kémeri, *Über einen neuen porphyrinartigen Bestandteil normaler menschlicher Fäzes.* Es wird gezeigt, daß *Koproporphyrin* entsprechend den Angaben von FISCHER u. SCHNELLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 302; C. 1924. I. 60) tatsächlich in jedem n. Kote enthalten ist. — Das neue *Porphyrin* wird erhalten, wenn man nach völliger Entfernung des Koproporphyrins mittels 5% ig. HCl aus dem von Essigsäure befreiten Eg. + A.-Gemisch den Ä. mit neuer HCl unterschichtet u. 6—7 Stdn.

stehen läßt; die salzsaure Schicht wird wieder intensiv bläulichrot gefärbt; die Farbe wird bei Zusatz von Na-Acetat + NaOH u. Ausschütteln mit A. rein grün, rührt also nicht etwa von nichtextrahiertem Koproporphyrin her. — Durch Vergleich der Absorptionsmaxima wird nachgewiesen, daß es sich nicht um Chlorophyll handelt. — Das neue Porphyrin zeigt außer dem angegebenen Farbenschlag die Eigenschaft, aus der salzsauren Lsg. in CHCl<sub>3</sub> überzugehen; die erhaltene Lsg. hat einen bläulichroten mehr Blau enthaltenden Farbton. Die Absorptionsmaxima in Ä. sind (im Mittel) 638, 582, 534, 499  $\mu\mu$ , in 5%<sub>ig</sub>. HCl 598 u. 556  $\mu\mu$ , in 25%<sub>ig</sub>. HCl 595 u. 556  $\mu\mu$ . (Biochem. Ztschr. 151. 438—48. Budapest, Univ.)

A. R. F. HESSE.

E<sub>5</sub>. Tierphysiologie.

**Erich Meyer**, *Kolloidoklastische Reaktionen. I. Über die Wirkung kleiner Mengen kristalloider Stoffe auf Kreislauf- und Wasserbewegung, insbesondere über die therapeutische Wirkung des Traubenzuckers.* Klin. Bericht über die Spasmen lösende Wrkg. von intravenösen Injektionen kleiner Mengen von Traubenzucker. Es genügen vielfach 10—20 ccm einer 10—20%<sub>ig</sub>. Traubenzuckerlg. Anwendung bei Angina pectoris u. intermittierendem Hinken. (Klin. Wchschr. 3. 1352—53. Göttingen, Univ.)

FRANK.

**Hans Handovsky**, *Veränderungen des Blutserums nach Injektionen kleiner Mengen kristalloider Substanzen.* Durch intravenöse Injektion von 1 g Traubenzucker oder 0,35 g NaCl kann beim Menschen eine Veränderung des Kolloidgefüges des Blutes hervorgerufen werden, die dann auftritt, wenn diese Injektionen auch physiol. Veränderungen hervorrufen. Nicht jede kolloidoklast. Rk. muß zu einer kolloidoklast. Therapie führen. Hierbei scheint der Zustand des Cholesterins eine Rolle zu spielen. (Klin. Wchschr. 3. 1354. Göttingen, Univ.)

FRANK.

**Klothilde Gollwitzer-Meier**, *Abhängigkeit der Erregbarkeit des Atemzentrums von dem Gleichgewicht bestimmter Ionen im Blut.* (Klin. Wchschr. 3. 1959—60. Greifswald, Univ. — C. 1924. II. 2346.)

FRANK.

**M. Dörle und R. Sperling**, *Über den Einfluß von Cholesterin auf Blut und Körpergewicht.* Bei einmaliger Cholesterindarreichung läßt sich sowohl im Tiervers. als auch beim Menschen vorübergehend ein starkes Ansteigen von Erythrocyten u. Hämoglobin beobachten. Bei längerer Darreichung tritt beim Menschen ein beträchtlicher Anstieg der Erythrocyten u. des Hämoglobins ein, ferner ein starker Anstieg des Körpergewichts. In einer Reihe von Fällen traten deutliche sedative Wrkgg. des Cholesterins auf. Nach Absetzen des Medikamentes zeigen sich vielfach Nachwrkgg. im Sinne eines erneuten Anstieges der Blutwerte u. des Gewichts. Bei der Behandlung anämisierender u. zehrender Krankheiten leisten entsprechende Cholesterinpräparate (Herst. Gehe-Dresden) gute Resultate. (Klin. Wchschr. 3. 1530—32. Freiburg i. B., Univ.)

FRANK.

**Isidor Greenwald**, *Ist im Blut von Hunden ohne Nebenschilddrüsen ein Gift enthalten?* (Vgl. S. 692.) Aus dem Blut von Hunden mit Tetanie wurde nach Fällung des Eiweiß auf verschiedene Methoden u. Eindampfen unter 37° in vacuo ein sehr konz. Extrakt gewonnen, der bei intravenöser Injektion an kleineren Hunden ohne Nebenschilddrüsen keinerlei Erscheinungen von Tetanie hervorbrachte oder sonst giftig wirkte. — Da alle nichtflüchtigen Prodd. erhalten waren, ist die Annahme abzulehnen, daß Guanidin-äbnl. Prodd. oder ein „Toxin“ die Ursache der Tetanie sei. (Journ. Biol. Chem. 61. 33—43. New York.) MÜLLER.

**Kretschmer**, *Über Blutuntersuchungen bei Bleiarbeitern.* Vergleichende Blutunterss. von fixierten u. unfixierten Blutpräparaten bei Bleiarbeitern ergaben, daß die basophile Punktierung u. die netzförmige Substanz nicht einem Spongoplastin oder innerem Gerüst der Erythrocyten angehören, das nach Unterss. von BECH-

HOLD nicht existiert, sondern Bestandteile der Erythrocytenhülle sind, die teils als netzförmige Substanz, teils als basophile Punktierung niederschlagen. Wesentlich für die Menge der basophilen Punktierung ist das quantitative Verhältnis u. die kolloidchem. Bindung zwischen Eiweiß u. Lipoiden in der Erythrocytenhülle, das sowohl durch das Alter der einzelnen roten Blutkörperchen als auch durch Intoxikation, besonders durch Pb u. andere patholog. Einflüsse beeinflußt wird. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1404—6. Berlin, Univ.) FRANK.

E. Saenger und H. Mommsen, *Blutzuckeruntersuchungen*. Oral, rektal u. intravenös dem Körper zugeführte Vitamine zeigten in wechselnder Form einen Einfluß auf den Nüchternblutzucker des gesunden u. diabet. Organismus. (Münch. med. Wchschr. 71. 1427—29. Lübeck, Kinderhospital.) FRANK.

Hugo Pribram und Otto Klein, *Über die Beziehungen der reduzierenden Substanzen des Blutes zu den Fraktionen des Reststickstoffes*. Da zwischen Rest-N u. Red. des Blutes im allgemeinen keine Beziehungen bestehen, haben die N Prodd. keinen Einfluß auf das Red.-Vermögen. Bei Diabetes beeinflußt Insulin die N-Verteilung im Blute nicht. — Bei Nephrosen fand sich oft Hypoglykämie, bei Nephritis u. Nierensklerosen im Gegenteil hoher Blutzucker. Bei Urämie war Blutzucker u. Niehtharnstoff-N erhöht. (Zentralblatt f. inn. Med. 45. 850—57. Prag.) MÜLLER.

Hannah V. Felsher und R. T. Woodyatt, *Studien über die Theorie des Diabetes*. IX. *Zuckerausscheidungskurven bei Hunden während langsamer intravenöser Traubenzuckerinjektionen*. Steigert man bei n. hungernden Hunden die Schnelligkeit der intravenösen Traubenzuckerinfusion bis 0,8 g pro kg u. Stdn., so nimmt die Zuckerausscheidung im Harn allmähl. ein wenig zu, bis ein Punkt erreicht wird, an dem sie steil ansteigt. Er liegt individuell verschieden bei 0,8—1,4 g pro kg u. Stde. Unterhalb dieser Schwelle beträgt die Harnzucker-menge etwa 4 mg, oberhalb 97 mg pro kg u. Stde. — Zunahme der Infusions-geschwindigkeit in diesem zweiten Stadium um 0,1 g pro kg u. Stde. bewirkt Zunahme der Ausscheidung um das 225fache gegenüber dem Durchschnitt unterhalb des krit. Punktes. (Journ. Biol. Chem. 60. 737—47. Chicago.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien*. V. *Acidosis*. 3. *Acidosis bei Hunden ohne Glycosurie*. (2. vgl. S. 1224.) N. Hunde zeigen keine oder geringe B. von Ketonkörpern im Hunger oder bei Fettüberernährung. Die Empfindlichkeit für „Ketose“ nimmt nicht zu durch vorherige Fettnast, Kohlenhydratüberernährung, Phlorhizin- oder Epinephrin-Behandlung. — Schwer pankreasdiabet. Hunde zeigen auch bei genauer Kontrolle der Nahrungsmenge u. Nahrungszus., bei konstanter Höhe von Blut- u. Harnzucker, sobald sie mehr Fett bekommen oder hungern, gesteigerte Empfänglichkeit für Ketose. — Bestimmte Rassen von Hunden scheinen besonders dazu zu neigen. (Journ. Metabol. Res. 4. 189—97.) MÜLLER.

Frederick M. Allen, *Experimentelle Diabetesstudien*. V. *Acidosis*. 4. *Acidosis bei jungen Hunden*. (3. vgl. vorst. Ref.) Ganz junge Hunde bekommen leicht Ketose beim Hunger u. sterben daran schnell. Fettfütterung steigert die Empfindlichkeit zur Ketoseentstehung, kleine Mengen Kohlenhydrat oder Eiweiß beseitigen sie. Es bestehen große Ähnlichkeiten mit dem diabet. Koma. — Man findet Hyperglykämie n. verminderte Kohlenhydrattoleranz. — Total oder teilweise des Pankreas beraubte junge Hunde sterben in Kachexie sehr schnell ohne Glycosurie u. Ketose. — Der Gegensatz zwischen jungen u. erwachsenen Hunden weist auf eigenartige biolog. Unterschiede bei der Entstehung von Ketonkörpern hin. (Journ. Metabol. Res. 4. 199—222.) MÜLLER.

Frederik M. Allen und Mary B. Wishart, *Experimentelle Diabetesstudien*. V. *Acidosis*. 5. *Acidosis bei Phlorhizin-Hunden*. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei Phlorhizin-gaben darf man nur unter 1 g pro Tag damit rechnen, daß keine Nierenstörungen,

allgemeine Vergiftung, Hypoglykämie u. anderes ohne eigentl. Koma den Tod herbeiführen. Will man sichere Acidose erzielen, muß man unter 1 g pro Tag bleiben oder seltener Phlorhizin injizieren. — Die Höhe der Acetonkörperb. ist bei Hunden individuell sehr verschieden, selbst wenn man den Umfang des Körperfettes u. die Ausscheidung von Zucker u. N. in Rechnung stellt. — Weder die Menge der Ketonkörper im Blut noch im Harn geht dem Dicarbonatgehalt des Plasmas parallel. Der Tod tritt bei hohen u. bei tiefen Werten ein u. ist oft nicht durch Alkaligaben zu verhindern. — Nur in einem best. Stadium beseitigt Kohlenhydratgabe die Ketose, ändert aber nicht den Dicarbonatgehalt des Blutes u. wirkt nicht lebensrettend. — Zuerst verschwindet nach Gabe von Eiweiß oder Kohlenhydrat die *Acetessigsäure*, später die  $\beta$ -*Oxybuttersäure*. — Auch bei Phlorhizinhunden steigert Fett die B. der Ketonkörper, während Kohlenhydrat u. Eiweiß sie zurückdrängen. Doch ist die Ketose im Hunger stärker als bei Eiweiß-Fett-Kost. — Hunger bewirkt also bei Phlorhizinhunden Acidosis u. Koma, bei pankreasdiabet. Kachexie mit geringer oder ohne Acidosis, außer wenn sie vorher Fettmast durchgemacht haben. Eine Kost mit reichl. Eiweiß, Kohlenhydrat u. etwas Fett beseitigt beim Phlorhizintier die Acidosisgefahr, beim pankreasdiabet. nicht. — Das menschl. diabet. Koma ist anscheinend nicht einfach eine Acetonkörpervergiftung oder Säurevergiftung, sondern eine noch unbekannte Stoffwechselstörung, bei der Acetonkörper u. andere Säuren auftreten, jedoch in individuell wechselnden Mengen. (Journ. Metabol. Res. 4. 223—54. ROCKEFELLER Inst. Hosp.) MÜLLER.

J. Nageotte, *Über die Löslichkeit der fettlöslichen Farbstoffe im Eiweiß und in den morphologischen Bestandteilen der Zelle.* (Vgl. auch S. 2274.) Es wird gezeigt, daß Sudan III u. Scharlach R sich auch in Eiweiß lösen, daß die Färbung von Geweben u. Gewebssäften mit derartigen Farbstoffen also durch den Verteilungskoeffizienten zwischen Fett u. Eiweiß bestimmt wird. (C. r. soc. de biologie 91. 639—42.) SPIEGEL.

Ernst Heilner, *Endogene Alkoholurie, Der Äthylalkohol als Zwischenendprodukt.* Durch die Unters. von 50 Urinen streng alkoholfrei ernährter (psych. kranker) Personen wurde festgestellt, daß in 24% der Fälle eine endogene Ausscheidung endogen gebildeten A., im Mittel 0,15‰, stattfindet. Vf. schlägt vor, die Ausscheidung endogen gebildeten A. als endogene oder patholog. Alkoholurie u. die nach Zufuhr von A. als alimentäre oder exogene Alkoholurie zu bezeichnen. Der endogen gebildete A. hat in der Zelle eine wichtige Funktion im Sinne einer katalyt. Beeinflussung gewisser Zellfermentprozesse, wie Fettsäurenabbau, zu erfüllen. (Munch. med. Wehschr. 71. 1422—25.) FRANK.

Alfred Gigon, *Über den Einfluß einseitiger Nahrungszufuhr auf den Organismus.* Einseitige reichliche Ernährung kann das Wachstum junger Kaninchen stark hemmen, auch bei reichlicher Zugabe von Traubenzucker, Lävulose oder Öl. Nach kurzer Gewichtszunahme tritt schon meist in der 2. oder 3. Woche Stillstand ein, später geringe Gewichtsabnahme. Das wachsende u. das erwachsene Tier sind gegen Lävulose empfindlicher als gegen Dextrose. Für die Lebensdauer ist die vorwiegende Ölfütterung günstiger als die Dextrose- oder Lävulosefütterung. Mit gemischter Kost u. Zucker gefütterte Tiere zeigten keinen Zucker im Harn, dagegen konnte bei Kaninchen, denen neben Zucker nur Kleie gereicht wurde, oft etwas Zucker im Harn nachgewiesen werden. (Klin. Wehschr. 3. 1939—42. Basel, Univ.) FRANK.

J. W. Read und Barnett Sure, *Nährwert der Georgia Velvetbohne (Stizilobium deeringianum).* Fütterungsverss. an Ratten zeigten, daß durch Verfütterung von 60% Velvetbohrensaat (gekocht) + 40% Dextrin, oder 40% Velvetbohnenheu (ganze Pflanze) + 60% Stärke die Milch in ausreichender Weise zur Erzielung n. Wachstums u. n. Reproduktion ergänzt wird. Die Hülsen der Bohnen haben selbst nach

2 std. Erhitzen bei 15 lbs Druck keinen Ergänzungswert u. stören die Ausnutzung des Vitamin A der Saat (vgl. S. 2059). (Journ. Agricult. Research. 24. 433—40. 1923. Arkansas, Agric. Coll.)

BERJU.

**W. B. Hess**, *Toxikologische Untersuchungen im Dienste der Avitaminoserecherche*. Die Beobachtungen an den im Zustand der chron. HCN-Vergiftung gehaltenen Tauben bestätigen die Erfahrung, daß die tox. Hemmung der Gewebeatmung dieselbe Kombination von Symptomen produziert, wie sie für den Zustand der Avitaminose charakterist. ist. Eine Beziehung zum Avitaminosезustand scheint die Beeinflussung des Stoffwechsels durch *Phenyläthylamin* u. *Tyramin* zu haben u. zwar insofern, als sich in der depressor. Phase der Giftwrkg. eine Neigung zur Verschärfung des Krankheitsbildes zeigt, während später u. bei Anwendung kleiner Dosen eine Tendenz zur Besserung in Erscheinung tritt. Die Unters. mit anderen den Stoffwechsel beeinflussenden Giften (*Chinin*, *Fluorescein*, *Coffein*, *Na-Arseniat*,  $\beta$ -*Tetrahydro-naphthylamin*) verliefen in dieser Richtung negativ. Auf Injektion von *Phosphatgemisch* hingegen erfolgt bei Avitaminosetauben eine unverkennbare Verschärfung des Krankheitsbildes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 366—79. Zürich, Univ.)

WOLFF.

**M. J. Roessingh**, *Über die Bedeutung von Chlorophyll für den Tierkörper*. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. II. 987—1000. Utrecht. — C. 1924. II. 1707.) LE.

**Alfred Gottschalk**, *Die Beeinflussung des oxydativen Kohlenhydratabbaues durch Inkrete*. *Adrenalin* hebt noch in einer Konz. von 1:1000 die n. erfolgende B. von Acetaldehyd durch Leber- u. Muskelzellen auf, hemmt also den oxydativen Kohlenhydratabbau. Fügt man zu einer Leberzellsuspension *Adrenalin* + *Insulin*, so ist die Aldehydausbeute eine Resultante zwischen dem *Insulin*- u. *Adrenalineffekt*. Bei geeigneter Dosierung heben sich *Insulin* u. *Adrenalin* in ihrer Wrkg. auf den oxydativen Kohlenhydratabbau auf, sind also Antagonisten hinsichtlich der Regulation des intermediären Kohlenhydratstoffwechsels. *Insulin* bewirkt gesteigerte Zuckerverbrennung u. kann eine hiermit gekoppelte Glykogenie fördern, *Adrenalin* hemmt den oxydativen Kohlenhydratabbau u. mobilisiert das Reservekohlenhydrat. Auch andere Hormone, wie *Thyreoida*- u. *Hypophysenhinterlappenextrakt*, greifen in den oxydativen Kohlenhydratabbau tier. Zellen ein. *Phlorrhizin* unterdrückt bereits in geringer Konz. die oxydative B. von Acetaldehyd vollständig. (Klin. Wechschr. 3. 1356—57. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) FRANK.

**Giichi Shinoda**, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz im Hunger und Avitaminose*. II. (I. vgl. BRUGSCH, BENATT, HORSTERS u. KATZ, S. 1228.) N. Taubenleberbrei in Ringerlsg. zeigt kurz nach Entnahme diastat. B. von Traubenzucker u. B. von Milchsäure. Sie geht bei Ggw. von 0,3% Traubenzucker weiter. — Wenn die Tauben hungern, verschwindet vom 2. Hungertage ab der Zucker aus dem Leberbrei ohne B. von Milchsäure u. anscheinend ohne erheb. Glykogensynthese. — Bei durch Reinsnahrung avitaminot. erkrankten Tauben zeigen Leber u. Muskel teils n. diastat. u. glykolyt. Verh., teils oxydatives Verschwinden des Zuckers ohne B. von Milchsäure. — Zusatz von alkoh. Hefeextrakt, Muskelkochsafte oder *Oryzanin* fördert bei n., Hunger- u. Avitaminose-Leberbrei die Kohlenhydratassimilation, die B. von Hexosephosphorsäure; zugleich steigt der Kohlenhydratumsatz. Dieser synthet. Stoff hat Ähnlichkeit mit *Insulin*, ist nicht identisch mit „Vitamin“. (Biochem. Ztschr. 149. 1—23. Berlin.)

MÜLLER.

**Theodor Brugsch**, **Hans Horsters** u. **R. Katz** †, *Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz beim Diabetes mellitus apancreaticus unter Ernährung, im Hunger und unter Insulin*. III. (II. vgl. SHINODA, vorst. Ref.) Beob. am Brei von Organen der Hunde ohne Pankreas ergaben im Vergleich zu denen n. oder hungernder Hunde: Auftreten von Fettsäuren neben Milchsäure u. anorgan. Phosphorsäure im ersten u. dritten Fall. Die diabet. Leber bildete fast nur Zucker, minimal Milch-

säure, reichl. Fettsäuren. Der Zucker entstand aus Fett, vielleicht auch aus Eiweiß, nicht aus Glykogen wie n. Der diabet. Muskel bildet gleichfalls Zucker u. Fettsäuren. Selbst die glykogenfreie Hungerleber des Pankreashundes bildet Zucker aus Fett u. verbraucht ebenso wie der Muskel reichl. Zucker ohne B. von Milchsäure. — Im Diabetes fehlt die Tätigkeit des Glykogenaufbaues. Sekundär treten hinzu der überstürzte Abbau von Fett, die Zuckerüberschwemmung, die mangelhafte Verwertung des Zuckers. Insulin ist das „oxydativ-synthet. Prinzip“ (gleichbedeutend mit Assimilationsfähigkeit). (Biochem. Ztschr. 149. 24—39. Berlin.) MÜLLER.

**Shiro Tsubura**, *Studien über den Kohlenhydratumsatz unter der Einwirkung des Insulins, nach Respirationsanalysen*. IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Aus den Ergebnissen der Respirationsanalyse allein kann man keine eindeutigen Schlüsse auf Rkk. ziehen, bei denen Oxydationen u. Synthesen gleichzeitig verlaufen, Über-ventilation, B. von Fett aus Kohlenhydrat u. B. von Kohlenhydrat aus Fett vorkommt. — Hunderespirationsverss. nach ZUNTZ-GEPPERT in den ersten 2 Stdn. der Insulinwrkg. ohne hypoglykäm. Krämpfe bei gleichzeitiger Zufuhr von Kohlenhydrat ergaben Steigerung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs u. des respirator. Quotienten infolge der Kohlenhydratverbrennung. Sobald hypoglykäm. Symptome einsetzen, sinkt der O<sub>2</sub>-Verbrauch, wohl infolge Fehlens disponibler Kohlenhydrate, u. steigt die CO<sub>2</sub>-Abgabe infolge Acidosis. — B. von Fett aus Kohlenhydrat anzunehmen ist überflüssig. — Die Ergebnisse sprechen nicht gegen die oxydative Synthese des Glykogens unter Einfluß des Insulins. (Biochem. Ztschr. 149. 40—50. Berlin.) MÜ.

**Robert O. Loebel, David P. Barr, Edward Tolstoi und Harold E. Himwich**, *Untersuchungen über die Wirkung von Körperarbeit bei Diabetes*. II. *Milchsäurebildung beim Phlorhizindiabetes*. (I. vgl. S. 699.) Beim n. oder Phlorhizin-Hund steigt die Milchsäure im Blut durch Strychninüberregbarkeit oder Krämpfe, auch wenn der Glykogenvorrat des Körpers durch Phlorhizin u. Adrenalin zieml. erschöpft ist. — Wenn die Fähigkeit, Kohlenhydrate zu verbrennen, unter Phlorhizin verschwunden ist, wird doch noch Milchsäure gebildet. Vermutlich entsteht sie dabei aus Eiweiß. Fett als Ursprung anzunehmen ist nicht notwendig. (Journ. Biol. Chem. 61. 9—31. New York.) MÜLLER.

**J. J. Abel**, *Die Chemie und Funktion der Hypophysendrüse*. Bericht über Zus. u. Wirksamkeit der Hypophyse bezw. ihrer Inhaltsstoffe. Man isoliert diese nach näher angegebenem Verf. am besten als Tartrat u. erhält so eine Verb., welche in ihrer Wrkg. am ehesten mit dem Histamin vergleichbar ist, aber ganz bedeutend stärker wirkt. Außerdem erhöht sie den Blutdruck u. wirkt äußerst schnell harntreibend. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1031—33. Baltimore [Ind.]) GRIMME.

**W. Storm van Leeuwen und D. R. Nijk**, *Über die narkotische Wirkung von gereinigtem Äther*. Die Wrkg. unterscheidet sich in nichts von der des handelsmäßigen Ä. Verunreinigungen haben gewöhnlich keinen Einfluß auf die narkot. Wrkg., ist letztere aber gesteigert, so handelt es sich um unbrauchbaren giftigen Ä. Das beste Narkotikum ist nach Vf. möglichst gereinigter Ä., womit sie im Gegensatz stehen zu WALLIS, HEWER usw., nach denen gereinigter Ä. keine narkot. Wrkg. hat. Das *Ethanesal*, dessen narkot. Wrkg. jene Autoren auf den Gehalt an *Methyläthylketon* zurückführen, ist nach Vf. in seiner narkot. Wrkg. nicht unterschieden vom gereinigten Ä. Gleiches gilt vom *Cottonäther*. (Mededeelingen Rijks-Inst. Pharmaco-therapeut. Onderzoek 1924. Nr. 7. 4—22. Leiden. Sep.) LEWIN.

**Konrad Hurler**, *Eine Explosion bei Narcylenbetäubung*. Bericht über eine schwere Explosion von *Narcylen* (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) während einer Narkose, hervorgerufen durch die Berührung der entweichenden Narcylen-gase mit dem Thermokauter. Vf. will das neue Betäubungsverf. nur dann angewendet wissen, wenn die Benutzung des Thermokauters sicher nicht in Frage kommt. (Münch. med. Wchschr. 71. 1432—33. München, Univ.) FRANK.

**Kurt Gentzsch**, *Tulocain als Oberflächenanästheticum*. Das *Tulocain* hat sich als Oberflächenanaestheticum gut bewährt, während es sich zur Kehlkopfamtsthesie nicht recht eignet. Die anästhesierende Wrkg. läßt sich durch Zusatz von Carbol-siture steigern. (Klin. Wehschr. 3. 1537—38. Leipzig, Univ.) FRANK.

**Fritz Brunn**, *Salyrgan, ein neues injizierbares Diuretikum*. *Salyrgan* (Herst.: HOECHST), eine komplexe Hg-Verb. des Salizylallylamid-o-essigsäuren Na, wird in 10%ig. Lsg. intravenös u. intramuskular injiziert. Ohne unangenehme Nebenwrkgg. bewährte es sich als Diuretikum bei den verschiedensten Prozessen. (Wien. klin. Wehschr. 37. 901—2. Wien, Allgem. Krankenh.) FRANK.

**J. B. Polak**, *Klinische Untersuchungen über Scillaren*. Die Prüfung fällt sehr zu ungunsten des Präparats aus. (Mededeelingen Rijks-Inst. Pharmaco-therapeut. Onderzoek 1924. 34—39. Leiden. Sep.) LEWIN.

**Moritz Oppenheim**, *Zur Stovarsolfrage*. *Stovarsol* u. *Spirocid* (Höchster Farbwerte) sind in richtiger Weise angewendet, unschädlich u. mächtige Antisyphilitika. (Med. Klinik 20. Heft 36. Wien, WILHELMINEN-Spital, Sep.) FRANK.

**M. Oppenheim**, *Über Versuche der internen Syphilisbehandlung mit Stovarsol*. (Wien. klin. Wehschr. 1924. Heft 12. Wien, WILHELMINEN-Spital, Sep.) FRANK.

**Felix Pinkus**, *Über den Schutz vor der Syphilisinfektion durch interne Medikamente*. *Stovarsol* tötet Spirochäten in syphilit. Erscheinungen nur langsam ab, eine Wrkg. auf die klin. Erscheinungen ist aber stets sichtbar gewesen. Die innere Wrkg. des *Stovarsols* u. der deutschen *Amidophenolarsinsäuren* auf syphilit. Erscheinungen läßt sich etwa mit der Stärke der *Protojoduretpillen* vergleichen. Die volle Wirksamkeit derselben im Tiervers. konnte bestätigt werden, ebenso die Unschädlichkeit in den kleinen hier benötigten Dosen. (Med. Klinik 1924. Heft 22. Sep.) FRANK.

**Hans Weitgasser**, *Erfahrungen mit Stovarsol*. Klin. Bericht. (Med. Klinik 1924. Heft 23. Graz, Univ. Sep.) FRANK.

**Kurt Heymann**, *Die bisherigen Ergebnisse der antisymphilitischen Prophylaxe und Therapie mit Stovarsol*. Übersicht. (Zentralblatt f. inn. Med. 1924. Heft 28. Berlin. Sep.) FRANK.

**G. Baermann**, *Die schützende Wirkung von Stovarsol bei Framboesia tropica*. Bericht über erfolgreiche Behandlung eines Menschen mit *Stovarsol* nach experimenteller Impfung mit *Framboesiespirochäten*. (Archiv f. Schiffs- u. Tropenhygiene 27. Heft 7. Petoemboekan, Sumatra. Sep.) FRANK.

**W. Kolle**, *Über die Schutzwirkung der Antisyphilitika (Arsenderivate, Quecksilber und Wismut) gegenüber der experimentellen Syphilisinfektion*. Vf. warnt vor der allgemeinen Verwendung des *Stovarsols* als Prophylacticum, ehe nicht umfangreiche klin. u. experimentelle Beobachtungen über den Wert des Mittels vorliegen. Bei diesbezüglichen Verss. konnte aber ein differentes Verh. in der Schutzwrkg. von Hg- u. Bi-Präparaten festgestellt werden. Während Hg-Präparate im allgemeinen, wenn sie überhaupt einen Schutz verleihen, nur relativ kurze Zeit infolge ihrer sehr geringen indirekten Wrkg. auf die Syphilisspirochäten gegen eine nachfolgende experimentelle Infektion bei Kaninchen wirksam sind, konnte bei Bi-Präparaten, die als Depot liegen bleiben, bei 26 Tieren, die in Zwischenräumen von 2—15 Wochen nach der intramuskulären Einverleibung des Bi mit Syphilisspirochäten an den Testikeln infiziert wurden, niemals eine Entw. von Schankern als Folge der Infektion beobachtet werden. Die Bi-Präparate, wie das völlig in W. unl.  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ , blieben monatelang als Depots in den Muskeln liegen. Bei gleichzeitig u. mit demselben Material geimpften Kontrolltieren ging die Infektion in 94% mit Entw. syphilit. Primäreffekte an. Ohne weitere experimentelle u. klin. Erprobung darf die Anlegung von Bi-Depots nicht als Prophylacticum gegen Syphilis empfohlen werden. (Dtsch. med. Wehschr. 50. 1074—77. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) FRANK.

**E. C. White**, *Neue organische Quecksilbersalze und ihre therapeutische Verwendung*. Besprechung neuerer Arbeiten über Hg-Verbb. zur Luesbekämpfung (*Flumerin* u. *Mercurosol*) u. zur Lokalaniteseptik (*Mercorochrom*, *Mercurופן*, *Methaphen* u. *Novasuro*). (Ind. and Engin. Chem. 16. 1034—38. Baltimore [Ind.]) GRIMME.

**Paul Uhlenhuth, Philalethes Kuhn und Hans Schmidt**, *Über ein neues trypanozides Antimonkomplexsalz (Heyden 661)*. „Heyden 661“ ist eine Verb. von  $Sb_2O_3$  mit Komplexbildnern aus der aromat. Reihe. Das neutral-l. Komplexsalz, ein fast farbloses Pulver, ist in W. ll. u. wird durch  $NH_3$  u. NaOH nicht ausgefällt. Es übt auf tripanosomenkranke Mäuse eine starke Wrkg. aus. Mit 1 Einspritzung von 2 mg „Heyden 661“ gelingt es, dourinekranke Mäuse zu heilen. Gegenüber dem Tartarus stibiatus ist mit dem neuen Präparat erreicht: Herabsetzung der absol. Giftigkeit des Sb auf etwa  $\frac{1}{3}$  u. die Möglichkeit von Dauerheilungen, da nach Tartarus stibiatus regelmäßig Recidive auftreten. Für die von KLEINE empfohlene Kombination von „Bayer 205“ mit Sb dürfte das „Heyden 661“ dem Tartarus stibiatus vorzuziehen sein. (Dtsh. med. Wchshr. 50. 1288—89. Freiburg i. B., Univ., Dresden, Techn. Hochsch., Lab. d. Chem. Fabrik HEYDEN.) FRK.

**F. Rosenthal, H. Licht und Fr. Lauterbach**, *Der Mechanismus der Hyperglykämie und des Temperatursturzes bei Kühl- und Krampfgiften*. (Zur Frage effeienter Kühlbahnen.) Verss. mit den sogenannten Kühlgiften *Pikrotoxin*, *Santonin*, *Veratrin* u. *Aeonitin*, die alle eine mehr oder weniger starke Hyperglykämie infolge zentraler Erregung sympath. Zentren hervorrufen. Die Hyperglykämie blieb nach Rückenmarksdurchschneidung oberhalb des Splanchnicusabganges konstant aus, trat aber regelmäßig bei Brustmarkdurchtrennung unterhalb des Splanchnicusaustrittes wieder auf. Es wurde ferner festgestellt, daß der nach den obigen bulbären Krampfgiften ausbleibende Temperatursturz ausbleibt, wenn man das Halsmark bis zum 7.—8. Cervicalsegment durchschneidet. (Klin. Wchshr. 3. 1942—43. Breslau, Univ.) FRANK.

**Erich W. Schwartz und Carl L. Alsberg**, *Beziehung der Giftigkeit der Baumwollensaat zu ihrem Gossypolgehalt*. (Vgl. S. 2405.) Die Giftwrkg. des in reinem Erdnußöl gel. Gossypols oder dessen Ätherextrakt, Ratten intraperitoneal oder per Os appliziert, entspricht der Menge der verabreichten Gaben. Ebenso verhielten sich bei Verfütterung von Baumwollensaatprodd. die Wrkgg. wie die Menge des in diesen enthaltenen Gossypols. Der Gossypolgehalt der Baumwollensaat ist regional verschieden u. daher auch, bei gleicher Herst., die aus demselben gewonnenen Prodd. (Journ. Agricult. Research. 28. 173—89.) BERJU.

**Erich W. Schwartz und Carl L. Alsberg**, *Die Pharmakologie des Gossypols*. Beschreibung der nach Verfütterung oder subcutaner, intravenöser u. intraperitonealer Injektion von Gossypol (vgl. vorst. Ref.) bei Katzen u. Kaninchen auftretenden Krankheitserscheinungen. (Journ. Agricult. Research. 28. 191—97. U.S.A. Depart. of Agric.) BERJU.

**Ch. Bedel**, *Über die Giftigkeit eines Polymeren der Cyanwasserstoffsäure. Azulminsäure*. Es ist viel weniger schädlich als HCN; seine Giftigkeit ist sehr schwach; die tödliche Dosis beträgt 0,75 g pro kg Tier. Nichts destoweniger erinnern die Symptome an die HCN-Vergiftung, da sich das Prod. im Organismus in freien HCN umsetzt.  $Na_2S_2O_3$  scheint keine antitox. Eigenschaften gegen Azulminsäure zu besitzen, im Gegensatz zu dem Verh. gegen andere Nitrile, mit denen es CNS-Verbb. bildet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 189—93.) DIETZE.