

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 1.
(Wiss. Tell.)

4. Januar.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Eilhard Wiedemann, *Zur Geschichte der Alchemie*. Vf. teilt aus zwei arabischen Handschriften Stellen über die Auffassung unedler Metalle als erkrankte edle und über die Herst. gefärbter Gläser mit und behandelt unter Wiedergabe zweier Zeichnungen die Beschreibung arabischer Öfen. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 522—23. 18/10. 528—30. 21/10. [23/9.] 1921. Erlangen.) JUNG.

W. de W. Abney. Kurze Lebensbeschreibung des am 2/10. 1920 verstorbenen Spezialgelehrten für wissenschaftliche Photographie und Übersicht über seine Arbeiten. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. I—V. 1/9. 1921.) A. MEYER.

Robert Bellamy Clifton †. Nachruf. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 99. VI—IX. 1/9. 1921.) A. MEYER.

P. W. Bridgman, *Was geschieht unter einem Druck von 300 000 Pfund per Quadratzoll?* Vor kurzem wurden Verss. mit Anwendung von Drucken bis zu 20000 Atmosphären durchgeführt. Es wurde das Verh. von *W.*, bezw. *Eis* unter diesen Verhältnissen untersucht, wobei *Eis* bei 2000 Atmosphären und bei höheren Drucken ganz andere physikalische Eigenschaften annimmt. *P* geht unter 12000 Atmosphären Druck und bei 200° in eine schwarze, graphitähnliche Form über, die nicht mehr verbrennlich und um 50% dichter ist als der gewöhnliche *P*. Diese Umwandlung ist (zum Unterschied von der beim *Eis*) eine dauernde. Bei 12000 Atmosphären wird das gewöhnliche *Paraffin* so hart, daß es Stahl deformieren kann, und weicher *Kautschuk* wird härter als weicher Stahl. Diese Erscheinungen sind besonders auch für die Geologie von Interesse. Die elektrischen Eigenschaften von *Metallen* werden bei hohem Druck stark geändert. *Na* oder *K* leiten die Elektrizität 5—10 mal besser als unter n. Druckverhältnissen. Die Änderung im elektrischen Widerstand bei gewissen Metallen oder Legierungen (wie besonders *Manganin*) kann zur Messung der bei den Verss. auftretenden Drucke benutzt werden. (Engin. Mining Journ. 112. 535. 1/10. 1921.) DITZ.

Felix von Oefele, *Fortgesetzte Kritik der stereometrischen Anschauungen*. Vf. verfolgt seine Annahme einer durchaus unregelmäßigen Konfiguration der Atome (Pharm. Zentralblatt 62. 377; C. 1921. III. 716) hinsichtlich der Konsequenzen für das Verh. bei der elektrolytischen Dissoziation u. gelangt aus dem Vergleich des verschiedenen Verh. der OH- u. H-Atome am Beispiele der Essigsäure u. des Glycerins zu dem Ergebnis, daß die Nähe des Schwerpunktes der Bindestelle eines OH für C- u. N-Verbb. im allgemeinen basische Eigenschaften ergibt, Genügende Zurückverlegung in der entgegengesetzten Richtung ergibt teilweise für unmittelbar angeheftete H-Atome, teilweise für die H-Atome eines OH die Eigenschaft der Ersetzbarkeit durch Metalle, d. h. saure Eigenschaft. Die Übertragung derartiger Vorstellungen auf einwertige Elemente führt zu der Vorstellung von Pyramiden u. der Wertigkeit in der Anziehung der Grundfläche; für das Na wird eine breite Pyramide von geringer Höhe, für das Cl eine sechsseitige Pyramide mit kleiner Grundfläche u. großer Höhe wahrscheinlich. Danach liegt der Schwerpunkt im Na-Atom sehr nahe dem Grundviereck, ist dagegen im Cl sehr weit von der Grundfläche entfernt. Das abweichende Verh. von Na u. Cl läßt sich so mit den wech-

selnden Eigenschaften der C- u. N-Verbb. in Einklang bringen. (Pharm. Zentralhalle 62. 605—7. 6/10. 1921.)
MANZ.

Erich Baisch, *Über Isotopie*. Vortrag über die Ableitung des Begriffs der *Isotopie* und die Ergebnisse der Isotopenforschung, die in einer Tabelle zusammengestellt sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 525—26. 21/10. [30/9.*] 1921.) JUNG.

B. Ariano, *Ableitung der Gesetze der chemischen Statik aus dem Prinzip der virtuellen Arbeiten*. Die Ableitung gestattet einen engeren Anschluß der chemischen an die allgemeine Statik. (Gazz. chim. ital. 51. II. 95—108. Juli (März) 1921. Turin, Metallurgisch-chem. Lab. d. Polytechnikums.) BYK.

Louis Dubreuil, *Berechnung der Zahl der unabhängigen Bestandteile eines Systems von Stoffen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 27. 809—13. 5/11. [24/9.] 1920. — C. 1921. I. 197.) WOHL.

Marcel Brillouin, *Anisotropes Schmelzen. — Ideale Schmiermittel*. Vf. betont, daß das Hauptkennzeichen des Schmelzvorgangs nicht die Volumenänderung, sondern das Verschwinden jeglichen Gleitwiderstands, jeglicher Festigkeit in den Krystallen ist (vgl. Ann. Chim. et Phys. 13. 264). Auf Grund elastizitäts-theoretischer Betrachtungen (vgl. Ann. Éc. Norm. Sup. 7. 345 [1890]) werden für Krystalle die Gleichungen des thermodynamischen Potentials aufgestellt, in welche die Elastizitäts- und Festigkeitskoeffizienten eingehen. Je nach dem Verh. dieser Koeffizienten in der Nähe des F. kann dem Schmelzen ein Erweichen vorangehen oder nicht. Bei den kristallographisch anisotropen, den nicht kubischen Krystallen sind die ins thermodynamische Potential eingehenden Koeffizienten der Gleitwiderstände verschieden groß und ihre Temp.-Abhängigkeit verschieden, so daß sie im allgemeinen bei verschiedenen Tempp. Null werden. So kann einer der Gleitwiderstände vor den anderen Null, und es können die elastischen Kräfte von diesem unabhängig werden. Unter dem Einfluß schwacher scherender Kräfte können derart Translationen unter beträchtlicher Änderung der äußeren Krystallgestalt auftreten. Diesen Vorgang nennt der Vf. „anisotropes Schmelzen“. Nach der Anzahl der verwindenden Elastizitätskräfte unterscheidet Vf. einfaches und mehrfaches anisotropes Schmelzen und faßt die Möglichkeit ins Auge, daß eine Anzahl der „kristallinen Fll.“ von O. LEHMANN durch diese Erscheinungen ausgezeichnet sind. Vf. betrachtet noch die solchen Translationen entgegengesetzten Viscositätswiderstände und setzt sie in Analogie mit den Widerständen, die beim Verschieben einer Platte gegen eine andere bei Anwesenheit eines Schmiermittels auftreten. Ein Körper, der die vom Vf. ausgeführten Eigenschaften zeigt, wäre ein ideales Schmiermittel, da in der Gleitrichtung nur Viscositätswiderstände auftreten, die das seitliche Austreten aus dem Lager verhindern würden. (Journ. de Physique et le Radium [6] 1. 33—38. August 1920.) KYROPOULOS.

Ed. Justin-Mueller, *Lösung und Ausflockung*. Mit *Mol.-Wasser* krystallisierende Salze sind als erstarrte Lsgg. zu betrachten; Lsgg. stellen molekulare Additivverbb. dar. Die Löslichkeit in W. hängt von der Fähigkeit ab, Hydrate zu bilden. *Ausflockung (Aussalzen)* tritt ein durch Lösungsumsetzung, wenn zu einer Lsg. eine Substanz gesetzt wird, für welche der Lösungskomponent ein größeres Affinitätsvermögen besitzt als für die bereits aufgelöste. (Chem.-Ztg. 45. 1045. 29/10. 1921.) JUNG.

N. Isgarischew, *Über die Elektrodenvorgänge beim Vorhandensein von Kolloiden*. Bei Zusatz von 0,025% Gelatine oder 2% Gummi arabicum oder 30% Zucker zu einer molaren $ZnSO_4$ -Lsg., sowie bei Zusatz von 0,3% Gelatine zu einer $CuSO_4$ -Lsg. bildet sich ein Polarisationsmaximum, sowie ein Maximum des Ruhepotentials aus. Bei weiterer Erhöhung dieser Konz. erniedrigen sich diese Werte also wieder. Die Polarisation wird nicht durch die Viscositätserhöhung bedingt. Es wird die B. von Adsorptionsverbb. der Kationen mit den Kolloiden und eine

chemische Verb. des $ZnSO_4$ mit dem Zucker zur Erklärung angenommen. Die verhältnismäßig langsame B. der freien Ionen aus den metallkolloiden Komplexen erklärt die veränderte kristalline Struktur der Metallabscheidungen an der Kathode. (Kolloidchem. Beihefte 14. 25—62. 1/9. [21/3.] 1921. Moskau, Lab. f. phys. Chem. Kommerzinst.)

LIESEGANG.

G. Weißberger, *Über die Strukturen in dispersen Systemen*. Manche Beobachtungen anderer Forscher weisen daraufhin, daß sich bereits vor der Gallertb. in manchen Solen Strukturen ausbilden, welche in Beziehung stehen zu der B. von Sekundärteilchen aus Primärteilchen. Besonders zeigen sich solche „Strukturen überlagernder Art“ bei einer Suspension von stark hydratisiertem Aluminiumsilicat, die aus einem zersetzten Eruptivgestein aus Siebenbürgen gewonnen werden kann. Sie beeinflussen die Viscosität, je nachdem die Fl. einige Zeit gestanden hatte oder vorher bewegt worden war. Bei Zugabe einer Spur KOH setzt sich der Körper in einem Reagensglas in geschichteter Form ab, äußerlich ähnlich den Abänderungen des in Gelatinegallerte entstehenden Silberchromats, obgleich hier Diffusionsvorgänge nicht in Betracht kommen.

Das Bestreben nach einer regelmäßigen Anordnung der in der Dispersion enthaltenen Teilchen scheint nur vorhanden zu sein, wenn eine räumliche Behinderung in ihrer freien Eigenbewegung erfolgt. Bei den meisten Suspensoiden ist dazu die Entfernung der einzelnen Teilchen, welche keine Wasserhülle mit sich tragen, zu groß. Das Optimum dürfte im Gebiet der Kolloide geringeren Dispersitätsgrades an der Grenze gegen jene Systeme zu suchen sein, die man als Trübungen bezeichnet. (Kolloid-Ztschr. 29. 113—24. Sept. [27/4.] 1921. Wien, Lab. f. anorg. Chem., Techn. Hochsch.)

LIESEGANG.

E. A. Vuilleumier, *Das Abblättern von Nickelniederschlägen*. Bezugnehmend auf die Arbeit von KOHLSCHÜTTER und VUILLEUMIER (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 300; C. 1919. I. 129) wird das zur Best. der Kontraktion der Ndd. dienende „Kontraktometer“ beschrieben. Mit Hilfe dieses Instrumentes ist es möglich, rasch den Einfluß verschiedener Zusätze zur schwach sauren $NiCl_2$ -Lsg. festzustellen. Auch die Kontraktion von Fe-, Cu- u. Ag-Ndd. wird kurz besprochen. (Metal Ind. [New York] 19. 419. Oktober 1921.)

DITZ.

Joseph Vorschütz, *Ruhestrom und Durchlässigkeit*. II. Mitteilung. *Untersuchungen mit Alkaloidsalzen und einigen anderen organischen Elektrolyten*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 189. 181; C. 1921. III. 1441.) Strychnin-, Pilocarpin-, Kodein- u. Brucinsalze sind fast elektrisch indifferent, Atropin-, Cocain- u. Morphin-salze nur schwach negativierend, Chinin-, Optochin- und Coffeinsalze, die starke Muskelgifte sind, wirken stark, und in geringerem Grade Cinchoninhydrochlorid Ruhestrom entwickelnd. Die Legg. der Alkaloidsalze wirken wohl allein durch die durch Hydrolyse abgespaltene freie Base auf die Muskeln. — Die Salze der quaternären Ammoniumbasen, die Na-Salze der niederen Fettsäuren, Na-Salicylat und Benzoat sind fast unwirksam oder rufen nur eine schwache Negativität hervor, die unabhängig von der Länge der C-Kette ist. Diese Befunde widersprechen der BEUTNERSchen Auffassung der Salzruhestrome als Strömen der „Ölketten“. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 54—65. 10/9. [13/4.] 1921. Kiel, Physiol. Univ.-Inst.) AR.

P. Ehrenfest und V. Trkal, *Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung der chemischen Konstanten*. (Ann. der Physik [4] 65. 609—28. 27/9. [19/5.] — C. 1920. III. 614.)

BYK.

G. Borelius und F. Gunneson, *Messung von Thomsons effekten bei niederen Temperaturen*. Nach einem von BORELIUS (Ann. der Physik [4] 63. 845) angegebenen Verf. wird der Thomsons effekt zwischen 100 und 400° absol. gemessen an Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Al. Die zu einer Gruppe des periodischen Systems gehörigen

Elemente geben gleichgeformte Mikrovolt-Gradkurven. (Ann. der Physik [4] 65. 520—40. 30:8 [21/5.] 1921. Lund, Physikal. Inst. d. Univ.) ZAPPNER.

Edmond Bauer und Anguste Piccard, *Die Magnetisierungskoeffizienten der paramagnetischen Gase und die Theorie des Magnetonens*. Die Vf. haben nach drei Methoden die Suszeptibilität von O_2 und NO bei 20° bestimmt, indem sie entweder den Niveauunterschied maßen, den eine W.-Säule im magnetischen Felde zeigt, wenn sie sich einmal in H-Atmosphäre, ein anderes Mal in dem zu untersuchenden Gase befindet, oder die Druckdifferenz, die sich zwischen zwei Punkten der Gasmasse einstellt, wenn sich der eine in einem magnetischen Felde befindet. Die χ -Werte wurden für O_2 zu $107,8 \cdot 10^{-6} \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ und für NO zu $48,7 \cdot 10^{-6} \pm 0,25 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Die danach berechneten Magnetonenzahlen sind keine ganzen Zahlen. Die Theorie von REICHE (Ann. der Physik [4] 54. 401) wird auf Grund der Messungen der Vf. sowie der von KAMEMLING ONNES OOSTERHUIS und PERRIER ausführlich diskutiert. (Journ. de Physique et le Radium [6] 1. 97—122. Okt. [28/6.] 1920.) KYROPOULOS.

Fritz Weigert, *Zur Photochemie der Silberverbindungen*. (Nach Versuchen von W. Schöllner.) Reine $AgCl$ -Gelatineemulsionen färben sich so langsam am Licht, daß sie für Auskopierzwecke nicht in Betracht kommen. In den aus $AgCl$, $AgNO_3$, Citronen- und Weinsäure zusammengesetzten auskopierenden Gelatineemulsion liefern die nicht als Chlorid vorhandene Ag -Salze praktisch alles metallische Silber. Letztere wirkt dabei als Autosensibilisator, derart, daß man schwach unkopierte Bilder mit gelbem Licht auch ohne ein Negativ weiter kräftigen kann. Es wird geschlossen, daß der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil des Systems das metallische Silber selbst ist und nicht das $AgCl$. Kolloides Ag wird in frischen unbelichteten Emulsionen als präexistierend, wenn auch nur in verschwindender Menge als Verunreinigung, angenommen. Die Tatsache, daß hier gerade der Stoff eigentlich lichtempfindlich ist, der bei dem Vorgang selbst entsteht, führt zu der Annahme, daß der photochemische Prozeß in anderen Molekülen stattfindet als in den eigentlich absorbierenden. Da das System fest ist, kann die Energieübertragung vom absorbierenden Teilchen auf das reagierende nicht durch Zusammenstöße geschehen wie bei gasförmigen Systemen. Wahrscheinlich wird in dem absorbierenden Silberatom durch Aufnahme des Energiequants ein Elektron abgespalten, das in einem inneren lichtelektrischen Effekt von den umgebenden, leicht reagierenden Silbersalzen aufgenommen wird. (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1921. 641—50. 22/9. [28/7.] Leipzig, Phys.-Chem. Inst.) LIES.

Erich Kretschmann, *Das Rayleighsche Strahlungsgesetz und die Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen*. H. A. LORENTZ hat (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 11. 787. [1903]) das Gesetz der schwarzen Strahlung für lange Wellen, das RAYLEIGHsche Strahlungsgesetz, durch Berechnung der Ausstrahlung und des Absorptionsvermögens eines metallischen Leiters mittels der Elektronentheorie abgeleitet, und seitdem ist dies Gesetz in gleicher Art, aber unter mehr oder weniger allgemeinen Voraussetzungen auch von anderen Autoren hergeleitet worden. Während LORENTZ mit gleicher Geschwindigkeit der Elektronen rechnete, wurde später durchweg das MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz zugrunde gelegt, ohne daß sich das Endergebnis änderte. Man hat daraus geschlossen, daß die Gültigkeit des RAYLEIGHschen Gesetzes von der Geschwindigkeitsverteilung der emittierenden und absorbierenden Elektronen unabhängig sei. Demgegenüber zeigt Vf., daß von allen denkbaren allgemeingültigen Geschwindigkeitsverteilungen der Leitungselektronen allein die MAXWELLSche mit dem RAYLEIGHschen Strahlungsgesetz verträglich ist. Das abweichende Ergebnis von LORENTZ erklärt sich daraus, daß der von ihm übernommene Ansatz nach DRUDE für die elektrische Leitfähigkeit fehlerhaft ist. Bei

der Ableitung des Vfs. werden hinsichtlich der Wechselwirkung der Leitungselektronen miteinander und mit den Atomen des Leiters keinerlei dynamische Voraussetzungen gemacht, und sowohl das Leit- und Absorptionsvermögen wie die spektrale Intensität der Ausstrahlung auf den rein kinematischen und äußerst einfachen Begriff der Beharrungszeit zurückgeführt. Zur mathematischen Zerlegung der von den Leitungselektronen ausgesandten Strahlung werden FOURIERSCHE Integrale über unendlich kleine Zeitabschnitte verwandt. Damit wird unmittelbar Anschluß an den physikalischen Begriff der spektralen Strahlungsintensität gewonnen. (Ann. der Physik [4] 65. 720—34. 13/10. [5/7.] 1921.) BYK.

D. Coster, *Das Kombinationsprinzip und das Stokessche Gesetz in den Serien der X-Strahlen*. Vf. teilt die Ergebnisse der von ihm ausgeführten Messungen der Wellenlängen der β Linien der Serien L am U und Th mit, die mit den von DAUVILLIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 915; C. 1921. III. 1317) gemessenen Werten übereinstimmen. Er zeigt, daß die Frequenz der Linien l , η , α_1 , α_2 , β_1 , β_2 und β_3 bei den beiden Elementen und beim Bi der Differenz zwischen zwei kritischen Frequenzen L und M gleich ist. Die Linien β_3 und β_4 scheinen zu L_3 zu gehören. Vergleicht man die Werte der Linien β_3 , γ_2 und γ_4 für die Elemente W bis U und die kritischen Frequenzen, wie sie von DUANE und PATTERSON (Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 518; C. 1921. I. 85) ermittelt worden sind, so ergibt sich, daß lediglich das W dem STOKESSCHEN Gesetz nicht zu folgen scheint. Da die Wiederholung der Messungen mit einer Röhre mit Al-Kathode und Fe-Antikathode die Angaben von DUANE und PATTERSON bestätigt hat, gewinnt die Vermutung von DAUVILLIER, daß die Linien β_3 und γ_2 des W nicht richtig identifiziert sind, an Wahrscheinlichkeit. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Differenz der Wellenlängen $\beta_3 - \beta_5$ beim W einen anderen Wert hat als bei den übrigen zwischen U und Os liegenden Elementen, bei denen diese Differenz annähernd gleich groß ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1176—78. 9/5.* 1921.) BÖTTGER.

M. de Broglie, *Messung der Strahlungskonstanten h durch die Grenze des kontinuierlichen Röntgenstrahlenspektrums*. Vf. behandelt die theoretischen Grundlagen dieser Messungen und führt die damit für h erhaltenen Werte verschiedener Autoren unter kurzer Kennzeichnung ihrer Arbeitsbedingungen auf. (Journ. de Physique et le Radium [6] 1. 39—43. August 1920.) KYROPOULOS.

G. Bruhat, *Bemerkungen über das Nernstsche Theorem*. Kritische Betrachtungen über die Prüfung des Theorems, insbesondere der Entropiegleichheit allotroper Modifikationen beim absoluten Nullpunkt, an der Erfahrung. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 1—14. Januar 1921. [1/7. 1920.]) KYROPOULOS.

A. Leduc, *Die spezifischen Wärmen der Dämpfe*. Der Vf. gibt anschließend an seine frühere Arbeit (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 577; C. 1913 I. 2081). Berechnungen der spezifischen Wärmen überhitzter Dämpfe, die er speziell für gesättigten, sowie für überhitzten W -Dampf mit den neuesten Messungen vergleicht. Die Existenz des von anderen Autoren gefundenen Minimums für c_p bei etwa 250° und 2 Atmosphären Druck findet Vf. nicht bestätigt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 2. 24—30. Januar 1921. [1/6. 1920.]) KYROPOULOS.

M. Sende und H. Simon, *Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehalts*. (Ann. der Physik [4] 65. 697—719. 13/10. [16/7.] 1921. — C. 1921. I. 715 [HALLWACHS, SENDE etc.]) BYK.

A. Bau, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Emil Baur und Eugen Herzfeld: „Über Gärung ohne Hefe.“* (Biochem. Ztschr. 117. 96; C. 1921. III. 272.) Die durch Gärung erklärte vermehrte B. von CO_2 in den Gemischen auf Zusatz von Traubenzucker läßt sich auch durch Einw. von durch die anwesenden Bakterien in größerer Menge gebildeter Säure auf das vorhandene Dicarbonat erklären. Der

merkwürdige Umstand, daß die „Gärung“ nur bei bestimmter Reihenfolge in der Mischung der einzelnen Bestandteile eintritt, läßt sich bzgl. seiner Ursachen ohne nähere Angaben über einzelne Punkte der Versuchsanordnung nicht deuten. (Biochem. Ztschr. 122. 303—6. 14/10. [2/7.] 1921. Bremen.) SPIEGEL.

B. Anorganische Chemie.

G. Cesàro, *Über die Form der aus einer dünnen Schicht von Mutterlauge auf einer ebenen Glasplatte gebildeten Krystalle.* Es werden folgende zwei Gesetze aufgestellt: 1. Wenn aus einer dünnen Schicht von Fl. auf einer ebenen Platte sich Krystalle bilden, so ist die Fläche, mit der die Krystalle auf der Platte haften, in strengem Sinne eine Krystallfläche. 2. Im allgemeinen bleibt bei gleichbleibenden Bedingungen die Berührungsfläche für eine und dieselbe Substanz die nämliche. — Vf. hält diese Tatsachen praktischer Anwendung fähig zur Identifizierung eines infolge irgend einer chemischen Rk. entstehenden oder bereits in der Lsg. befindlichen krystallisierenden Stoffes. Als Beispiele werden näher besprochen: $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; NaNO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 416—23. 1921.) SPANGENBERG.

Friedrich Vincenz v. Hahn, *Zur Kenntnis der Sulfidsole. II. Die Solddarstellung mittels gasförmigen Schwefelwasserstoffes.* (Vgl. I. Kolloid-Ztschr. 27. 172; C. 1921. I. 319.) Auch beim Einleiten von H_2S in Lsgg. von Metallsalzen steigt der Dispersitätsgrad des Rk.-Prod. mit der Geschwindigkeit seiner B. Und damit nimmt die Beständigkeit des Sols zu. Rasches Einleiten, große Strömungsgeschwindigkeit und höhere Temp. sind also günstig für die Beständigkeit. (Kolloid-Ztschr. 29. 139—45. Sept. [1/7.] 1921. Leipzig, Phys. Chem. Inst.) LIESEGANG.

W. Glud, *Notiz über die Umwandlung von Ammoniumsulfid und Thiosulfaten in Sulfate.* Bei einer Temp. von 100° u. bei Anwendung eines Luftdrucks von etwa 10 Atm. kann man Ammoniumsulfid sehr glatt in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwandeln. Ebenso gelingt es, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in alkal. Lsg. glatt in Na_2SO_4 überzuführen. — Die Rk. läßt sich bei den Zwischenstufen — Polysulfid, Thiosulfat, Sulfit — festhalten, wenn man die Konz. der Sulfidlg. hoch wählt, oder wenn die Luftmenge unzureichend ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2425—26. 15/10. [16/8.] 1921. Dortmund-Eving, Lab. der Ges. f. Kohlentechnik m. b. H.) SONN.

Alec Duncan Mitchell, *Untersuchungen über die unterphosphorige Säure. Teil III. Ihre Reaktion mit Quecksilberchlorid.* (Teil II vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 1322; C. 1921. I. 346.) Die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit zwischen H_3PO_2 und HgCl_2 , — $(\text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl})$ — ist, wenn die Lsgg. nicht zu verd. sind, unabhängig von der Konz. des HgCl_2 , wie in der analogen Rk. mit J. Die Wiederherstellung des Gleichgewichts zwischen H_3PO_2 -Molekülen und der hypothetischen „aktiven“ Form, H_3PO_3 , wird durch H^+ beschleunigt; die Rk. ist daher autokatalytisch. Dieser Umwandlung folgt eine schnelle Rk., die nur bei niederen Konz. entdeckt werden kann. Es ist wahrscheinlich, daß diese Rk. zwischen 1 Molekül HgCl_2 und 2 Molekülen der „aktiven“ unterphosphorigen Säure stattfindet. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1266—77. Aug. [16/6.] 1921. South Kensington, S. W., Univ. of London.) SONN.

D. Balarew, *Untersuchungen über die Struktur der Pyrophosphorsäure. III.* (II. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 99. 190; C. 1917. II. 273.) Es werden weitere Unters. mitgeteilt, die die Annahme einer unsymmetrischen Struktur der Pyrophosphorsäure unterstützen sollen. Synthese aus Ortho- und Metaphosphorsäure in H_2SO_4 gelang nicht. Die Gelbfärbung des weißen $\text{NaAg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ beim Erhitzen beruht nicht auf einer Zers. in NaPO_3 und Ag_3PO_4 . Die Unters. der Entwässerung der Dihydroortho-, bezw. der sauren Pyroalkaliphosphate geben keinen Beweis für

den unsymmetrischen Bau der Pyrophosphorsäure, sie lassen sich auch durch Komplizierung der entstehenden Metaphosphate erklären. Orthophosphorsäure kann durch POBr_3 oder PBr_3 bis zur Pyrosäure entwässert werden. Lösliche Pyrophosphate lassen sich durch anhaltendes Kochen ihrer wss. Lsgg. hydratisieren. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 123—30. 8/8. [11/2.] 1921. Sofia, Chem. Inst. d. Univ.) ZAP.

Harry N. Holmes, *Kieselsäuregele*. Bei alkal. Rk. des Gemisches von Natriumsilicat und Säure gelatinieren die Sole fast augenblicklich. Bei einem gewissen Säureüberschuß braucht das Gelatinieren unbegrenzte Zeit. Geht man mit der Säurezugabe noch höher hinauf, so tritt wieder früheres Gelatinieren ein. (Journ. Physical Chem. 22. 510—19. Okt. 1918. Oberlin College.) LIESEGANG.

Nil Ratan Dhar, *Eigenartige Erscheinungen im elektromotorischen Verhalten einiger Metalle*. Werden die Potentialunterschiede zwischen Metallen und Lsgg. ihrer Salze nach der Theorie von NERNST betrachtet, so muß bei Metallen, die große elektrolytische Lösungstension haben, wie *Mg, Zn, Cd, Fe, Ni, Co*, bei abnehmender Konz. der Salzlsg., bezw. beim Übergang zu *W.* oder einer indifferenten Salzlsg. die Potentialdifferenz zunehmen. Die umgekehrte Erscheinung muß bei Metallen mit geringer Lösungstension, wie *Ag, Cu, Au*, eintreten. Um dies zu prüfen, mißt Vf. die elektromotorische Kraft derartiger Ketten nach der POGGENDORFFSchen Kompensationsmethode. Die in Tabellen wiedergegebenen Messungen zeigen bei *Mg, Zn, Al* u. *Fe* ein der Theorie widersprechendes Verh. Bei *Sb, Cu* u. *Ag* stimmt die gemessene mit der errechneten elektromotorischen Kraft überein, bei *Ni, Sr* und *Sn* steht sie dazu im Gegensatz. In einer Tabelle wird die elektromotorische Kraft einer Reihe einfacher irreversibler Elemente wiedergegeben. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 75—80. 8/8. [20/4.] 1921. Allahabad [Indien], Muir Central College, Chem. Lab.) ZAPPNER.

U. Sborgi und C. Franco, *Physikalisch-chemische Untersuchung der doppelten Umsetzung* $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ zur technischen Boraxdarstellung. Vf. gibt eine Übersicht über die technischen Methoden zur Darst. von Borax. Am meisten Aufmerksamkeit verdient ein von DRESEL und LENHOFF (Jahresberichte der Chemie 41. 510. [1895]) angegebenes Verf., bei dem Na-Sulfat oder Chlorid mit Ammoniumborat umgesetzt wird. Statt des letzteren Salzes kann man Borsäure und NH_3 benutzen, und da NH_3 wiedergewonnen wird, so reduzieren sich die Ausgangsmaterialien auf NaCl und Borsäure. Das DRESELSche Patent macht indes keine genügenden Angaben über Konz., Tempp. und Ausbeuten. Vf. studieren daher die erwähnte Umsetzung nochmals eingehend quantitativ, wobei sie sich, um bei so komplizierten Prozz. die Übersicht zu behalten, durch die Phasenregel leiten lassen. Dies führt zu der Fragestellung die doppelte Umsetzung auf Grund der Theorie der reziproken Salzpaare zu studieren. Als Vorstudium war dasjenige der Zus. der Borate, insbesondere der Ammoniumborate erforderlich, die von SBORGI in den Jahren 1912 bis 1915 durchgeführt worden ist. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 854; C. 1914. II. 198.) Diese Unterss. hatten zunächst im Temp.-Gebiete von 30 bis 60° die Existenz eines Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen, d. h. eines dem Borax analogen NH_4 -Salzes, eines Ammoniumborax, der bei den angegebenen Tempp. in Ggw. von *W.* beständig ist. Nach diesen Vorstudien wurde dasjenige des reziproken Salzpaars: $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaCl}] - [\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{Cl}]$ in Angriff genommen. Dazu ist vor allem die Best. der Löslichkeit von Salzen mit gemeinschaftlichem Ion erforderlich (vgl. SBORGI u. CESARONI, Proc. Verb. della Società Toscana di Scienze Naturali 30. Juli 1921). Die gegenwärtige Arbeit dagegen bringt die Zus.-Verhältnisse von Lsgg., die drei Salze enthalten und damit notwendig auch die Komponenten wenigstens eines der reziproken Salzpaare. Als Einleitung zu ihren Verss. geben Vf. einen Abriß der Theorie der reziproken Salzpaare, der als Gerüst zur Auf-

reihung der Vers.-Resultate dient. Es wird insbesondere dabei Wert auf die Methoden der graphischen Darst. gelegt. Vf. setzen die Lösungsgleichgewichte reziproker Salzpaare auseinander und erklären dabei den von MEYERHOFFER und SAUNDERS (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 453; C. 99. I. 1012) eingeführten Begriff der Umwandlungsintervalle. Es sind kongruente und inkongruente Lsgg. zu unterscheiden. Kongruente Lsgg. lassen sich aus den Bodenkörpern unter W.-Zusatz bereiten und ändern bei isothermer Verdampfung ihre Zus. nicht vor vollkommener Eindampfung der Lsg. Bei der Darst. inkongruenter Lsgg. ist es hingegen erforderlich, der Lsg. eine Komponente hinzuzufügen, die nicht als Bodenkörper auftritt. Bei isothermer Eindampfung einer inkongruenten Lsg. wird einer der Bodenkörper aufgezehrt, während weitere Mengen der beiden anderen sich abscheiden. In der Nähe des Umwandlungspunktes läßt sich durch algebraische Kontrolle der Zus. der Lsg. darüber entscheiden, ob ein bestimmtes Tripel von Bodenkörpern eine kongruente oder inkongruente Lsg. bildet. So erweist sich die Lsg. mit den Bodenkörpern Borax, NaCl, NH₄Cl als kongruent, diejenige mit den Bodenkörpern Borax, Ammoniumborat, NaCl als inkongruent. Als Methoden zur graphischen Darst. der Löslichkeit von reziproken Salzpaaren kommt die von LÖWENHERZ (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 459) und die von JAENECKE (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 51. 132; C. 1907. I. 82) zur Verwendung. Zum Schluß der theoretischen Auseinandersetzungen über reziproke Salzpaare werden einige in dieser Art experimentell studierte Systeme erwähnt.

Experimenteller Teil. Bei den Verss. bei 10° wurde ein Thermoregulator mit k. W., bei 25° mit Toluol benutzt. Die Lsgg. wurden gerührt. Das Chlor wurde an einer Lsg.-Probe volumetrisch nach VOLHARD bestimmt. Das NH₃ wurde aus der alkal. gemachten Lsg. abdestilliert und in Säure von bekanntem Gehalt aufgefangen. Die Borsäure wurde mit NaOH in Ggw. von Mannit mit Phenolphthalein als Indicator nach Beseitigung des NH₃ titriert. Das Na wurde aus der Differenz berechnet. Die gleichzeitige Anwesenheit von Borax und NH₄Cl verhindert die direkte Best. von Na. Das Gleichgewicht zwischen der Lsg. und dem Bodenkörper stellt sich nur langsam ein. Man kann diese Einstellung durch Pulverisierung der Substanzen und Umrühren beschleunigen. Die kongruenten Lsgg. bilden sich schneller als die inkongruenten. Vf. beschreiben im Anschluß an MEYERHOFFER ein Verf., um die Erreichung des Gleichgewichtes zu konstatieren, das besonders auf inkongruente Lsg. berechnet ist. Bei 0 bis 25° entspricht dem Salzpaar NH₄Cl + Na₂B₄O₇ das geringere Löslichkeitsprod., und es ist daher das stabile. Daher kommen als Tripel von Bodenkörpern hier in Betracht: Na₂B₄O₇ · 10H₂O + NH₄Cl + NaCl und Na₂B₄O₇ · 10H₂O + NH₄Cl + (NH₄)₂B₄O₇ · 4H₂O. Die Löslichkeitsbestst. bei 0, 10 und 25° werden tabellarisch zusammengestellt. Es sind bei jeder Temp. die gesättigten Lsgg. eines Salzes und eines Salzpaares mit gemeinschaftlichem Ion in Betracht zu ziehen. Dazu kommen die Bestst. der Zus. der quaternären Lsgg., die an zwei oder drei Salzen gesättigt sind. An den Diagrammen wird der Temp.-Einfluß auf die Lage der einzelnen charakteristischen Punkte des Diagramms, die etwa durch gewisse Bodenkörper charakterisiert sind, studiert. Der Umwandlungspunkt, der die Stabilitätsverhältnisse des reziproken Salzpaares umkehrt, wird zu etwa 50° extrapoliert. Doch darf man auf diese Extrapolation nicht zu viel Wert legen, weil vorher andersartige Umwandlungen eintreten können und die Löslichkeitsverhältnisse in der Tat auch auf derartiges hindeuten.

Die Gesamtheit der Löslichkeitsbestst. gestatten jede Frage zu beantworten, die in bezug auf die Substanzmengen gestellt werden können (Ammoniumborat und NaCl, bezw. Borsäure, NH₃, NaCl und W.), von denen man ausgehen muß, um nach Abscheidung von Borax eine Lsg. von vorgeschriebener Zus. zu erhalten. Vf. benutzen

dies zur Berechnung von Ausbeuten für den technischen Proz. der Boraxdarst., wobei die Ausnutzung des NaCl und der Borsäure in Betracht kommt. Als günstigste Verhältnisse erscheinen diejenigen in der Nähe des Punktes, der den Bodenkörpern: $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl entspricht. Je nach den Preisen der Borsäure und des NaCl wird man mehr auf die Ausbeute an dem einen und anderen Körper Wert legen und demgemäß die Arbeitsbedingungen etwas variieren. (Gazz. chim. ital. 51. II. 1—57. Juli. [Mai] 1921. Pisa, Univ. Lab. f. allgemeine Chemie.)

BYK.

Karl Daeves, *Grenzen der Löslichkeit für Kohlenstoff in ternären Stählen.*

I. *Das System Chrom-Eisen-Kohlenstoff.* Die Veränderung der Löslichkeit des C in Fe durch Zusatz von Cr soll untersucht werden. Als Ausgangsmaterial dienen: 1. Ferrochrom mit 0,93% C, 0,36% Mn, 1,5% Si, 65,45% Cr und 31,85% Fe. — 2. Schwedisches Holzkohlenroheisen mit 4,2% C, 0,01% P, 0,1% Mn, 0,64% Si, 0,01% S. — 3. Elektrolyteisen mit Spuren C. Roheisen wird mit wenig Elektrolyteisen eingeschmolzen, der Rest Elektrolyteisen und schließlich das Ferrochrom zugegeben. Die Schmelzen werden auf 1600° erhitzt und so lange fl. erhalten, bis sie homogen sind. Nach langsamem Abkühlen sind sie nicht bearbeitbar, sie werden lange Zeit bei 800° gehalten, um Zerfall der festen Lsg. herbeizuführen. Die Resultate werden zusammen mit denen der zweiten Arbeit wiedergegeben. — II. *Das System Wolfram-Eisen-Kohlenstoff.* Die W-haltigen Schmelzen werden in gleicher Weise hergestellt. Als Ausgangsmaterial wird dasselbe Roh- und Elektrolyteisen und ein Ferrowolfram, mit 0,62% C, 0,28% Mn, 0,18% Si, 88,0% W. und 11,6% Fe, benutzt. — Die Unters. beider Systeme ergibt folgende Resultate: Cr und W verringern die Löslichkeit des Fe für C. Für die gebräuchlichen Konz. wird die Löslichkeitsgrenze für C in den beiden Systemen bestimmt und in die entsprechende Diagrammecke eingetragen. Das sogenannte Doppelcarbid, das von einem gewissen Gehalt an C, W und Cr an auftritt, findet sich in unbearbeiteten Schmelzen in Form eines Eutektikums, die Löslichkeitslinie ist auch die Grenze für das Auftreten dieser Doppelcarbide. Das Auftreten dieses Eutektikums ist auch von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften dieser Stähle. Außerdem wird eine Reihe von Schmelz- und Haltepunkten einer Anzahl von Legierungen dieser Reihen festgestellt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 55—74. 8/8. [18,4] 1921. Göttingen, Inst. f. physikal. Chem.)

ZAPPNER.

G. Tammann, *Über das chemische Verhalten kristallisierter binärer Verbindungen, deren eine Komponente edler als Wasserstoff ist.* Binäre Verb. geben, ebenso wie Mischkristalle, fast das Potential der edleren oder der unedleren Komponente. Dazwischen liegende Potentiale sind durch Belegung mit H-Ionen hervorgerufen, die auf Kristallen, in denen As, Sb, S, Se oder Si die edlere Komponente ist, haften. Werden daher in einer Reihe binärer kristallisierter Konglomerate einige Bestand. der galvanischen Spannungen ausgeführt, so ist damit ein Überblick über das chemische Verh. der Reihe gegeben. Die Fällungarkk. der galvanischen Spannungsreihe können diese Bestand. ersetzen. Eine Reihe binärer Verb. wird in Tabellen zusammengestellt und ihr chemisches Verh. nach diesen einfachen Gesichtspunkten angegeben. Der Sprung von der Spannung der edleren zu der der unedleren Komponente kann in einer Mischkristallreihe oder auch zwischen zwei Kristallarten singulärer Zus. liegen. Keine binäre Verb. ist bisher erheblich edler, als die edelste Komponente gefunden worden. Umgekehrt gibt es Verb., deren beide Komponenten edler als H_2 sind, die aber doch durch Wasserdampf angegriffen werden, z. B. Cu_2Sb , Cu_3Sb , Cu_3Si . Je unedler die angreifbare Komponente ist, um so mehr Atome der edleren sind zu ihrem Schutze nötig. Die Affinitäten der beiden Atomarten zueinander sind in dem Temperaturgebiet, in dem die Atome nur um die Gitterpunkte schwingen, elektrischer Natur, sonst müßten mittlere

Potentiale auftreten. Bei Temp., bei denen innere Diffusion besteht, entstehen mittlere Potentiale, entsprechend den Affinitäten der beiden Atomarten. Es ist also zwischen den eigentlichen Affinitäten und elektrischen Anziehungskräften zu unterscheiden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 93—104. 8/8. [7/5.] 1921. Göttingen, Inst. f. physik. Chemie.) ZAPPNER.

Wilhelm Jenge, *Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen. Nr. C. Über das chemische und elektrochemische Verhalten einiger Legierungsreihen.* (Vgl. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 93; vorst. Ref.) Es soll an Beispielen nachgeprüft werden, ob es zutrifft, daß bei Mischkristallreihen oder singulären Kristallarten, deren einer Teil sich wie die eine, der andere wie die andere verhält, die Potentiale der Verb. nur wenige Millivolt von denen der betreffenden Komponenten abweichen. Die *Silicide des Co, Ni u. Mn.* Verschiedene Legierungen werden in Lsg. verschiedener Elektrolyte zu Anoden gemacht u. mit einer Spannung von 1,7—1,1 Volt elektrolysiert. Es wird dann festgestellt, ob eine erhebliche Menge Metall in Leg. gegangen ist. Bei den Co-Si-Legierungen wurde für Halogen- und sauerstoffhaltige Anionen (SO_4 u. NO_3) eine scharfe Einwirkungsgrenze bei 32,5% Si, entsprechend CoSi gefunden. Für verd. Säuren in der Kälte wurde dieselbe Grenze gefunden. NaOH löst bis zu einem Metallgehalt entsprechend CoSi_2 . Ni-Si-Legierungen zeigen gegen Halogene keine scharfe Einwirkungsgrenze, was sich daraus erklärt, daß auch solche, die nur aus Ni_3Si_2 bestehen sollten, noch von dem angreifbaren NiSi enthalten. Gegen SO_4 u. NO_3 zeigen schon Legierungen mit 0,25 Mol. Si starke Abnahme des Angriffs, aber auch hier sind Unregelmäßigkeiten zu beobachten. Für verd. Säuren und verd. NaOH liegen die Einwirkungsgrenzen bei NiSi, wobei die Agentien in entgegengesetzter Richtung angreifen. Bei den Mn-Si-Legierungen zeigen sich ziemlich erhebliche Schwankungen, schon die Legierung mit 0,6 Mol. Si widersteht dem Angriff k. verd. NaOH. Weiter werden die Spannungen der untersuchten Legierungen gegen eine Silberelektrode in einer n. Lsg. des betreffenden Metallchlorids gemessen. Die kurz nach dem Eintauchen an frischer Schlißfläche gemessenen Spannungen waren nicht reproduzierbar, sie zeigen die Tendenz, sich mit der Zeit der Wasserstoffspannung zu nähern.

Die Verb. des Sb mit Cd und Zn. An Cd-Sb-Legierungen wurden die Spannungen in 0,1-n. CdSO_4 -Lsg. gegen die 0,1-n. Kalomelektrode nach der Kompensationsmethode gemessen. Legierungen, die neben Sb die Verb. Sb_2Cd_3 enthielten, waren 0,02 Volt edler, als Cd-Legierungen aus Sb u. SbCd , die schwer frei von Sb_2Cd_3 herzustellen sind, erwiesen sich nach einiger Zeit 0,0—0,04 Volt unedler als H_2 . Gegen eine H_2 -Elektrode verringerte sich diese Differenz noch. Chemisch verhalten sich diese Legierungen entsprechend den gefundenen Spannungen. Die Reihe Sb-Zn weist zwei Verb. auf, die aber beide stabil sind. Die Verb. Zn_2Sb , ist 0,04 Volt edler als Zn, ZnSb erreicht ähnlich wie CdSb fast die Spannung von H_2 . Auch diese Verb. fallen also unter die oben gegebene Regel, die bei CdSb u. ZnSb auftretenden Unterschiede vom Sb erklären sich wohl daraus, daß Cd u. Zn an ihrer Oberfläche dauernd durch H_2 ersetzt werden.

Die Verb. Tl_2Bi_3 , die durch maximalen F. ausgezeichnet ist, wurde in gesättigter Tl_2SO_4 -Lsg. gegen die 0,1-n. Kalomelektrode gemessen. Auch hier ging das Potential langsam auf das des H_2 zurück. Verd. HCl greift die Verb. nicht an, sie verhält sich wie die untersuchten Sb-Verb. Das elektromotorische Verb. der Tl-Pb-Legierungen. Sie bilden zwei Mischkristallreihen, die Legierung mit 0,33 Mol. Pb hat maximalen F. Die zu untersuchenden Legierungen werden durch Zusammenschmelzen im Koblerrohr unter H_2 hergestellt und 24 Stdn. bei 275° getempert. Gemessen wurde in gesättigter TlNO_3 -Lsg. gegen Tl. Legierungen von 0,49—1 Mol. Pb haben sofort die Spannung des Pb gegen Tl, die sie auch beim

Polarisieren behalten. Die Legierungen von 0,475 Mol. Pb an sind anfangs 0,01 Volt edler als Tl, beim Polarisieren steigt das Potential; nur von 0,1 Mol. Pb abwärts bleibt das anfängliche niedrige Potential, ihre Oberflächen sind so Tl-reich, daß keine Pb-Decke entstehen kann. Die besprochenen Verbb. entsprechen also der gegebenen Regel, der bei 0,5 Mol. zu erwartende Potentialsprung erscheint, wohl durch die leichte Oxydierbarkeit des Tl, dessen Gehalt dadurch in den Schmelzen geringer ist, etwas verschoben.

Die Legierungen des Mg mit Cu, Pb, Cd u. Zn. Bei den Mg-Cu-Legierungen konnten keine einwandfreien Messungen erhalten werden, da das Mg zu schnell aus der Oberfläche herausgelöst wurde. Legierungen, die aus Cu u. Cu₂Mg bestehen, zeigen eine kleinere Spannung, als Cd u. Tl, fallen aber Cd u. Tl aus Lsgg. Die Potentialmessungen geben also nicht immer einen Überblick über das chemische Verh. Ähnliche Resultate gaben die Pb- u. Cd-Legierungen, jedoch waren die Differenzen nicht so erheblich. Die Messung von Zn-Mg-Legierungen war infolge B. von Oxydhäuten, die ein edleres Potential vortäuschen, ganz besonders schwierig. Bei allen Mg-Legierungen sind die Messungen ungenau und sehr von der Meßgeschwindigkeit abhängig, die gemessenen erheblichen Potentialdifferenzen zwischen Mg-Verbb. und Mg sind größer, als die wahren Differenzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 105—22. 8/8. [7/5.] 1921. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.)

ZAPFNER.

Arthur Rosenheim und Leonhard Krause, *Über selenige Säure und Heteropolyselenite. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren*. XVI. Mitt. (XV. Mitt. vgl. ROSENHEIM u. JAENICKE, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 101. 215; C. 1918. I. 411.) Die selenige Säure bildet mit Molybdänaten und Vanadinaten krystallographisch gut charakterisierte Heteropolyselenite, deren Zus. stark schwankt. Es soll untersucht werden, ob dies auf Adsorption von seleniger Säure aus der Lsg. beruht. Zuerst wird die Molekulargröße der selenigen Säure bestimmt. Durch Best. der Gefrierpunktserniedrigung wird fast das theoretische Mol.-Gew. von H₂SeO₃ gefunden, sie ist also wenig dissoziiert. Best. der H⁺-Konz. ergibt eine Dissoziationskonstante von etwa 4,85·10⁻³. Best. des molekularen Leitvermögens der wss. Lsg. bei 25° ergibt im Mittel 3,45·10⁻³. Hiernach hat die selenige Säure beträchtliche Stärke. Dieser Widerspruch erklärt sich daraus, daß in frischen konz. wss. Lsgg. von H₂SeO₃ assoziierte Moleküle, etwa (H₂SeO₃)₂, vorhanden sind. Zur Analyse der H₂SeO₃ wird bemerkt, daß zur alkalimetrischen Best. p-Nitrophenol als Indicator zu empfehlen ist. Die Analyse mit Jodid + HCl wird dahin abgeändert, daß im BUNSENSchen App. 0,1 g H₂SeO₃ mit 2 g KJ, 5 ccm sirupöser H₃PO₄ und 20 ccm HCl (D. 1,19) versetzt und das Jod destilliert wird. *Lithium-selenit* wurde aus einer alkal. Lsg. von LiOH, die mit H₂SeO₃ versetzt war, beim Erhitzen erhalten. Es erwies sich als ³/₄ Hydrat, 4Li₂SeO₃·3H₂O. In Li-Lauge zeigt es keine adsorptive Wrkg.

Molybdänsäureselenite. Lsgg., die weniger als 1 Mol. SeO₃ auf 1 Mol. MoO₃ enthalten, ergeben Salze der Zus. 2R₂O·2SeO₃·5MoO₃·xH₂O, bzw. das Ammoniumsalz 3(NH₄)₂O·2SeO₃·8MoO₃·xH₂O. Lsgg., die mehr SeO₃ enthalten, geben Salze schwankender Zus. Eine Abhängigkeit dieser Schwankungen von der Konz. der Bestandteile der Laugen ließ sich nicht nachweisen. Womöglich sind die Zus. der verhältnismäßig l. Salze durch Beimengung anderer Salze falsch analysiert. Bessere Resultate gaben die Vanadinsäureselenite. Gleiche Mengen V₂O₅ wurden mit Lsgg. von H₂SeO₃ bekannter Konz. am Rückflußkühler gekocht, bis sie vollständig in *vanadinselenige Säure* übergeführt waren. Die goldglänzenden Blättchen wurden durch Zentrifugieren von der Lsg. getrennt und gefunden, daß mit zunehmender Konz. der H₂SeO₃-Lsg. auch SeO₂ im Bodenkörper stark zunimmt. Andererseits wurde Ammoniummetavanadat NH₄VO₃ mit Lsgg. von H₂SeO₃ ver-

schiedener Konz. im Rundkolben am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis der Bodenkörper hellgelb krystallinisch geworden war. Auch hier nahm der SeO_2 -Gehalt des Bodenkörpers mit der Konz. der Lsg. zu. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 118. 177—92. 8/8. [20/5.] 1921. Berlin-N. Wissenschaftl. chem. Lab.) ZAPPNER.

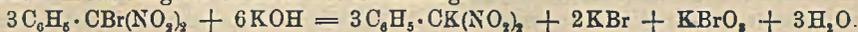
D. Hanson und Marie L. V. Gayler, *Die Konstitution und das Härten von Aluminium-Magnesium-Siliciumlegierungen*. (Vgl. Engineering 110. 788. 819; C. 1921. III. 454. 455). Die Unters. des ternären Systems Al Si-Mg erstreckte sich auf Legierungen mit bis 35% Mg und 11% Si. Nach Besprechung der Ergebnisse der thermischen Analyse an Hand von Kurvenbildern und der Löslichkeit von Mg_2Si , von Si und von Al_2Mg_3 in den Legierungen werden die Ergebnisse von Verss. über deren Wärmebehandlung und Härtung mitgeteilt und erörtert. Beim Abschrecken der Legierungen unter bestimmten Verhältnissen verbleiben Mg und Si, wahrscheinlich in Lsg., in einem nicht stabilen Zustand, mit der Tendenz, in eine stabilere Form überzugehen. Die dadurch eintretenden Veränderungen dürften in der B. von Krystallen von Al und Mg_2Si bestehen. (Engineering 112. 519—22. 7/10. 1921.) DITZ.

D. Organische Chemie.

Samuel Coffey und Charles Frederick Ward, *Die Darstellung einiger Allylverbindungen*. Vff. bestätigen die von CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London 107. 407; C. 1915. I. 1254) für die B. von Allylverb. gemachten Annahmen.

Experimentelles. Ein Gemisch von 500 g reiner, fein gepulverter Oxalsäure und 250 g wasserfreiem Glycerin wird bei 120—100 mm gelinde erwärmt. Bei 60° destilliert 100 g W. über. — Bei 105—110° bleibt das Thermometer einige Zeit konstant; Druck 480 mm; HCOOH (40 g) und W. gehen über, und nach 1—1½ Stdn. fällt der Druck auf etwa 120 mm. — Bei 195—200° wächst der Druck plötzlich. Man wechselt die Vorlage und destilliert unter gewöhnlichem Druck. Bei 225° gehen *Allylalkohol* und *Allylformiat* zusammen über. — Bei 240° zersetzt sich Monoformylglycerin unter Entw. von CO . — 80 g Glycerin unangegriffen. — *Allylalkohol*. Das rohe Allyl-Formiatgemisch (150 g) wird mit 750 ccm 10%ig. NaOH 1 Stde. am Rückfluß erhitzt und dann fraktioniert. Kp. 95—97°. 100 g. — *Allylformiat*. Das rohe Gemisch wird zur Entfernung des Allylalkohols mehrmals mit kleinen Mengen (20 ccm) W. gewaschen. Kp. 82—83°. — *Allylchlorid*. Man leitet in ein Gemisch von 46 g Allylalkohol und 20 g ZnCl_2 bei 75—82° HCl ein. Ausbeute 35 g Allylchlorid und 10 g *Diallyläther*, Kp. 90—95°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1301—6. Aug. [23/6.] 1921. Nottingham, Univ.) So.

Alexander Killen Macbeth und David Doig Pratt, *Die labile Natur des Halogenatoms in substituierten Nitromethanen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 354; C. 1921. III. 100; vgl. auch BAILLIE, MACBETH u. MAXWELL, Journ. Chem. Soc. London 117. 880; C. 1920. IV. 498.) *Chlortrinotromethan*, *Bromtrinitromethan*, *Bromdinitromethan*, *Dibromdinitromethan*, *Trichlornitromethan* und *Phenylbromdinitromethan* oxydieren Hydrazin in alkal. Lsg. leicht bei gewöhnlicher Temp. unter Entw. von N_2 ; *Bromnitromethan* wirkt erst bei höherer Temp. ein. — Die Rk. ist in allen Fällen quantitativ und kann dazu dienen, die Menge der Nitroverb. in einer Lsg. zu bestimmen. — Die Rkk. verlaufen allgemein nach der Gleichung: $2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Cl} + \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{KOH} = 2(\text{NO}_2)_2\text{CK} + 2\text{KCl} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — *Dibromdinitromethan*. Kp.₁₄ 76—77°. Das zweite Br-Atom tritt bei höherer Temp. mit Hydrazin in Rk. — Beim *Chlorpikrin* wird ein Cl-Atom nur sehr langsam (2—3 Stdn.) herausgenommen. — *Phenylbromdinitromethan*. Aus Naphenyldinitromethan und Br in CS_2 . Hellgelbes Öl, unl. in W. $n = 1,5650$. Mit alkoh. KOH reagiert es nach der Gleichung:



(Journ. Chem. Soc. London 119. 1356—61. Sept. [23/5.] 1921. St. Andrews, Univ.)
SONN.

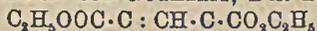
Hugh Graham und Alexander Killen Macbeth, *Farbreaktionen substituierter Nitroformverbindungen*. (Vgl. MACBETH u. PRATT, Journ. Chem. Soc. London 119. 1356; vorst. Ref.) Die Färbungen, die Chlor- und Bronnitriform, sowie Tetranitromethan mit Piperidin und anderen Basen geben, sind wahrscheinlich den entsprechenden Nitroformsalzen (Piperidin- und andere Salze), die konjugierte Aci-Struktur besitzen, zuzuschreiben. — Carven, Äthylmercaptan und organische Sulfide verhalten sich ähnlich wie die organischen Basen; die Rk. ist in diesen Fällen jedoch viel langsamer. — Die mit Dibromdinitromethan erhaltenen Färbungen (ausgenommen mit Piperidin) sind sehr schwach. — Die Absorptionsbanden haben ein Maximum bei $1/\lambda$ 2800 — $1/\lambda$ 3200. — Es besteht spektrochemisch eine Beziehung zwischen diesen Substanzen und organischen Nitriten. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1362—68. Sept. [25/5.] 1921. St. Andrews, Univ. und Belfast, QUEENS Univ.)
SONN.

Harold Ward Dudley, *Aminoacylcholinester. Teil I. Glycylcholin*. Ein Gemisch von salzsaurem Glycylchlorid und Cholinchlorid wurde im Vakuum auf 100° erhitzt, das entstandene Glycylcholin als Pt-Salz isoliert. — Freies Cholin erhielt Vf. als kristallinische, sehr hygroskopische M.

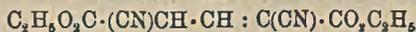
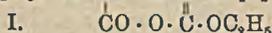
Experimentelles. *Glycylcholin-Pt-Salz*, $N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$, HCl, $PtCl_4$, $H_2O = C_7H_{15}O_2N_2Cl_2Pt$, H_2O . Orangefarbene Nadeln, F. 236—238° unter lebhafter Zers. — *Glycylcholin-Chlorhydrat*. Mit H_2S Weise, hygroskopische, kristallinische Substanz, sl. in W., unl. in absol. A. Prismatische Nadeln. — *Glycylcholin-Au-Salz*, $N(CH_3)_3Cl \cdot C_2H_4O \cdot COCH_2 \cdot NH_2$, HCl, $2AuCl_3 = C_7H_{15}O_2N_2Cl_5Au$. Glänzende goldgelbe Blättchen oder Nadeln, F. 180—184° unter leichter Zers. Ziemlich l. in A., etwas weniger in W. — *Glycylcholin-HgCl₂*. Feine, wollige Nadeln, F. 150—156°. — *Krystallisiertes Cholin*. Aus Chlorid mit Ag_2O unter Ausschluß der CO_2 der Luft. Der Sirup mit absol. A. wiederholt im Vakuum eingedampft, dann mit trockenem Ä. durchgeschüttelt. Über P_2O_5 im Vakuumexsiccator aufbewahrt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1256—60. Aug. [21/6.] 1921. Hampstead, National Institute for Medical Research.)
SONN.

N. K. Adam, *Geometrische Isomerie in monomolekularen Schichten*. Bei der Unters. monomolekularer Schichten nach der LANGMUIRSchen Methode zeigen die cis- und trans-Formen der Fettsäuren mit Äthylenbindung ein verschiedenes Verh., aus dem geschlossen werden kann, daß Öl- und Erucasäure cis-Formen, Elaidin- und Brassidinsäure trans-Formen sind. Das Bestehen der Moleküle, mit der W.-Oberfläche, sich in zwei Punkten zu berühren (mit der Carbonylgruppe und der Äthylenbindung), scheint mit der Zahl der C-Atome im Molekül abzunehmen. (Nature 107. 522. 1921.)
H. R. SCHULZ*.

Christopher Kelk Ingold und Walter James Powell, *Versuche zur Synthese von Methanpolyessigsäuren. Teil II. Einige anormale Kondensationen von Malonsäure- und Cyanessigsäureester mit Halogenmethanen*. (Teil I. vgl. INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 119. 341; C. 1921. III. 298.) Die von ZELINSKY und DOROSCHEWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3374; C. 95. I. 322) als Allentetracarbonsäureester beschriebene Verb. ist das Äthoxylacton von der Formel I. (vgl. CONRAD und GÜTHZERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 284). Aus Na-Cyanessigester



II.



u. CCl_4 entsteht α, γ -Dicyanlglutaconester (II); bei dieser Rk. bildet sich viel Cyanacetamid neben α -Cyan- β -iminoglutarisäureester. Vf. erhielten aus Na-Cyanessigester und Na-Malonester mit CBr_4 und Chlorpikrin Dicyanbernsteinsäureester und

Äthantetracarbonsäureester. — Beim Kochen (48 Stdn.) von CCl_4 mit NaOC_2H_5 bildet sich hauptsächlich *Orthoameisensäureester*. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1222—31. Aug. [25/5.] 1921. South Kensington, S. W. 7., Imperial College of Science and Technology.)
SONN.

F. Beaulard de Lonaizan und L. Maury, *Über die Leitfähigkeit des Cupri-Ammoniumcitrats im Vergleich zu derjenigen des Kupfersulfats*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 227; C. 1921. III. 719.) Druckfehlerberichtigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 400. 25/7.* 1921.)
BÖTTGER.

Percy Brigl, *Partieller Austausch von Säuregruppen in der β -Pentaacetylglucose*. Um über die Ggw. innerer Anhydridbindungen in der Glucose Aufschluß zu erhalten, versuchte Vf., die freien Hydroxyle durch Cl zu ersetzen. PCl_5 wirkt in Chlf.-Lsg. auf Glucose unter B. chlorierter P-haltiger Prodd., aus denen die esterartige gebundene H_3PO_4 nur schwierig abgespalten werden kann. Auch bei Einw. von SOCl_2 auf Glucose entstehen analoge esterartige Verb. Beim Erhitzen von β -Pentaacetylglucose mit 5 Mol. PCl_5 entsteht *1-Chlor-2-Trichloracetyl-di-acetylglucose*,

$$\text{CH}_3\text{OAc} \cdot \text{CHOAc} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOAc} \cdot \text{CH}(\text{O}_2\text{CCl}_3) \cdot \text{CHCl}$$
 (I), indem der an der

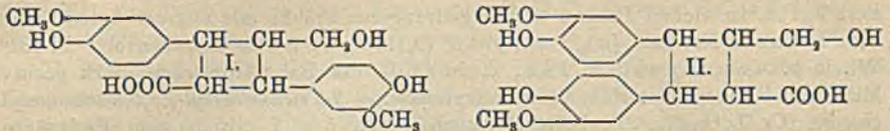
1-Stelle befindliche Acetylrest durch Cl verdrängt wird, indes in der 2-Stelle unter der Einwirkung von Trichloracetylchlorid, welches sich mit überschüssigem PCl_5 aus abgespaltenem $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ gebildet hatte, ein Trichloracetylrest an Stelle eines Acetylrestes eintritt. Die Substitution in der 1- und 2-Stelle erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig, da β -Acetochlorglucose, für sich oder mit fertig gebildetem Trichloracetylchlorid erhitzt, den Körper I nicht liefert. Bei der Einw. von $\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl}$ auf β -Pentaacetylglucose entsteht *1-Trichloracetyl-2,3,5,6-tetraacetylglucose*. α -Pentaacetylglucose bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Beim Erhitzen von I mit Essigsäureanhydrid und etwas ZnCl_2 entsteht *2-Trichloracetyl-1,3,5,6-tetraacetylglucose*, und zwar als Hauptprod. eine niedrig schmelzende, stark drehende α -Form neben einer höher schmelzenden, wenig drehenden β -Form. Auch β -Acetobromglucose und β -Acetochlorglucose liefern unter diesen Acetylierungsbedingungen α -Pentaacetylglucose als Hauptprod. neben der β -Form. Bei der Behandlung von I mit Al-Amalgam in äth. Lsg. werden die Cl-Atome des Trichloracetylrestes successive durch H ersetzt; wobei eine krystallisierende Monochloracetylverb. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}_2$ gefaßt werden konnte. Weder Acetochlor- noch Acetobromglucose verlieren das Halogen unter der Einw. von Al-Amalgam. Bei der Einw. von NH_3 in Ä. spaltet sich I. in *Trichloracetamid* und *1-Chlor-3,5,6-Atriacetylglucose*. Das Cl in der 1-Stellung wird durch die äth. NH_3 -Lsg. nicht abgespalten, auch nicht bei Acetochlorglucose. Mit SOCl_2 entsteht aus Chlortriacetylglucose der Chloraulfinsäureester $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cl})\text{OSSCl}$, mit PCl_5 die 1,2-Trichlortriacetoglucose, ein Isomeres des durch Anlagerung von Cl_2 an Triacetylglucal erhaltenen Chlorierungsprod. (vgl. FISCHER, BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 529; C. 1920. I. 818). Bei der Einw. von Zn-Staub entsteht daraus Triacetylglucal. — *1-Chlor-2-(Trichloracetyl)-3,5,6-Triacetylglucose* (I). 39 g β -Pentaacetylglucose werden mit 104 g PCl_5 2 1/2 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. Das fl. Reaktionsprod. wird bei 15 mm auf 100° erhitzt, wobei eine glasige, spröde M. zurückbleibt, welche beim Zerreiben mit Ä. in Nadeln krystallisiert. Ausbeute 16 g. Aus der Mutterlauge können noch weitere 5 g erhalten werden. F. 142°. $[\alpha]_D^{14} = +3,0^\circ$. (0,3934 g in 5 ccm Bzl.). Bei 12-stdg. Stehen mit n. NaOH werden sämtliche Acylreste abgespalten, bei 1/2-stdg. Erhitzen mit AgNO_3 in 30%ig. HNO_3 nur der 4. Teil des Cl. Mit konz. HNO_3 entsteht $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$. Mit methylalkoh. NH_3 erfolgt Zerlegung in Acetamid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CONH}_2$, NH_4Cl und Glucose. — *1-Trichloracetyl 2,3,5,6-tetraacetylglucose*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. B. aus Pentaacetylglucose und $\text{CCl}_3 \cdot \text{COCl}$ (dargestellt

aus $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ und SOCl_2 , bzw. PCl_5 , bzw. PCl_3 in Bzl., am besten bei Ggw. von wenig POCl_3 . Der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand krystallisiert aus Ä. in dicken Drusen kurzer gedrungener Spieße mit abgeschrägten Enden oder in feinen Nadeln. $[\alpha]_D^{19} = +94,6^\circ$ (0,1138 g in 5 ccm Nitrobenzol). F. 131° . Wl. in k. A. u. Ä., swl. in PAe., ll. in Chlf. und Bzl. Isonitrilrk. stark positiv. Mit $\text{HBr} + \text{Eg.}$ bildet sich Acetobromglucose. — *2-Trichloracetyl-1,3,5,6-tetraacetylglucose*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{Cl}_9$. B. beim Aufkochen von 5 g I mit 15 ccm Essigsäureanhydrid + 0,3 g ZnCl_2 . Das in k. W. ausfallende Prod. krystallisiert aus A. und enthält etwas β -Form neben der α -Modifikation. F. $110-112^\circ$, unscharf. Die Trennung erfolgte durch Krystallisation aus Ä. und aus A., in letzterem ist die β -Form weniger l. α -Form. $[\alpha]_D^{14} = +101,5^\circ$ (0,1229 g in 5 ccm Nitrobenzol). F. 120° . Lange feine Nadeln. Ll. in A. u. A. β -Form. $[\alpha]_D^{13} = +28,9^\circ$ (gel. in Nitrobenzol, $d = 1,2072$). Nadeln. F. 167° . Nur in Nitrobenzol zll. — *1-Chlor-2-Monochloracetyl-3,5,6-triacetylglucose*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cl}_2$. Bei der partiellen Red. von I. mit Al-Amalgam in feuchter äth. Lsg. in nicht ganz reinem Zustand erhalten. Lange Nadeln aus Ä. + PAe., F. 81° . Isonitrilrk. negativ. — *Triacetylchlorglucose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{CO}$. B. bei Einw. von NH_3 auf I. in kalter ätherischer Lsg. bei 0° . Das sich abscheidende Reaktionsprod. wird aus Essigester umkrystallisiert. Starke Multirotation. $[\alpha]_D^{18} = 25,0^\circ$ (0,2780 g, 2 dm-Rohr). Auch in Essigester zeigt sich Multirotation mit einem Anfangswert von $[\alpha]_D^{15} = +24,6^\circ$. Nadelgruppen mit oberflächigem Glanz zersetzt sich unterhalb ihres F., der bei 158° liegt. Kaum l. in Ä. und Bzl., in Chlf. wl., in Essigester etwas l., ll. in Aceton, zl. in warmen A. FEHLINGSche Lsg. wird reduziert. Mit $\text{HBr} + \text{Eg.}$ entsteht Acetobromglucose, mit Essigsäureanhydrid + ZnCl_2 α -Pentaacetylglucose. — *2-Chlorsulfinsäureester der 1-Chlor-3,5,6-triacetylglucose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{Cl}_2\text{S}$. B. bei der Einw. von SOCl_2 auf Chlortriacetylglucose. Strahlige Krystalle. Nadeln aus Ä. + PAe. F. 103° . An der Luft Zers. unter HCl - und SO_2 -Abspaltung. — *1,2-Dichlor-3,5,6-triacetylglucose*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cl}_2$. B. beim Erhitzen von Chlortriacetylglucose mit 1 Mol. PCl_5 auf dem W.-Bad. Krystallisation aus 90%ig. A. $[\alpha]_D^{15} = +65,6^\circ$ (0,1047 g in 5 ccm Acetylentetrachlorid). Schiefwinkl. Tafelchen mit abgeschrägten Ecken, F. 83° . — *Triacetylglucal*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$. 8,5 g Triacetyldichlorglucose werden mit 150 ccm Essigsäure und 30 g Zn-Staub 12 Stdn. geschüttelt. Man dampft das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation ein, versetzt mit entwässertem Na_2SO_4 und extrahiert das Diacetylglucal mit Ä. Aus A. oder aus A. + PAe. Krystalle vom F. 55° . — *Acetochlorglucose*. 30 g Acetobromglucose werden mit 20 g HgCl_2 und 100 ccm Bzl. 2 Stdn. gekocht. Man entfernt das abgeschiedene HgBr_2 , wäscht die Bzl.-Lsg. mit NaCl -Lsg. und W. und verdampft das mit CaCl_2 getrocknete Bzl. Das mit PAe. abgeschiedene Prod. krystallisiert aus A. in Nadeln, F. 74° . (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 1—52. 20/8. [31/5.] 1921. Tübingen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GU.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Anwendung der biochemischen Methode des Glucosenachweises auf die Untersuchung der Produkte des fermentativen Abbaues des Inulins*. Das Inulin von *Attractylis* und von *Dahlia* wurde durch die Inulase des *Aspergillus niger* gespalten. Die Abbauprod. zeigen das Drehungsvermögen von d-Fructose. Nach dem von Vff. (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 631; C. 1920. IV. 637) veröffentlichten Verf., Glucose in Methylalkohol durch Emulsin in β -Methylglucosid überzuführen und den Rückgang der Drehung zu messen, läßt sich in der erhaltenen Lsg. kein Traubenzucker nachweisen. Setzt man dieser Lsg. nachträglich Glucose zu, so wird sie durch diese Methode zu $82,6\%$ in β -Methylglucosid übergeführt. (C. r. d'Acad. des sciences 172. 946—49. 18/4. 1921.) SCHMIDT.

Bror Holmberg, *Ligninuntersuchungen. I. Über das Sulfitlaugenlacton*. (Vgl. Svensk Kem. Tidskr. 32. 56; C. 1920. IV. 753.) Vff. schreibt der dem Sulfitlaugen-

lacton zugehörigen Oxyssäure die allerdings noch nicht sichergestellte Formel I. oder II. zu.



Versuche. *Lacton der Diguajacolltetramethylenearbinolcarbonsäure*, $C_{30}H_{40}O_6$. Äußerst wl. in W., wl. in Bzl., etwas leichter, aber immer noch wl. in Ä., CH_3OH oder A. und Eg. in der Kälte, leichter in der Wärme; in den Alkoholen etwas leichter l., wenn sie etwas W.-haltig sind. Mäßig l. in Aceton (1 g in 25 cem), leichter beim Erwärmen. Aus A. oder aus Aceton + W. oder + Bzl. mkr., weiße und schwach seidengänzende, schmale, 6–8-seitige Täfelchen oder flache, schräg abgeschnittene oder keilförmig oder 3-seitig zugespitzte Prismen. F. bei oder einige Grade über 250° nach geringer Sinterung und Mißfärbung; durch langsames Erhitzen kann der F. wesentlich erniedrigt werden. — $[M]_D^{18-20} = -189$ bis -196° (in Aceton). — Die Lsgg. in Alkali, die von CO_2 nicht gefällt werden, färben sich an der Luft graugelblich-braun; langsamer und weniger intensiv bei sorgfältig gereinigtem Material. In alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ grün gefärbt; die Farbe schlägt allmählich in Bräunlich um. Mit Nitrit und konz. H_2SO_4 eine braune Lsg., die allmählich grünlich und dann violett wird. Phloroglucin (+ HCl) gibt keine Rk., aber eine bereits von der Luft angegriffene Lsg. in Alkali gibt eine intensiv kirschrote Färbung. Eine alkal. Lsg. gibt schnell Ag-Spiegel, reduziert aber nicht FEHLINGSche Lsg. — *Oxyssäure*, $C_{22}H_{22}O_7$ (I. oder II). Aus alkal. Lsg. (von geeigneter Verdünnung) des Lactons mit Essigsäure gefällt. Aus Haaren oder feinen Nadeln bestehende Büschel. Löst sich etwas weniger schwer als das Lacton in W. u. A., in Aceton mäßig l. Beim Erhitzen im Capillarrohr Sintern oder sogar ein Aufschäumen bei ca. 185° , hierauf Schmelzen wie bei dem Lacton. — $[M]_D^{18} = +281^\circ$ (in Aceton); $[M]_D^{20} = +360^\circ$ (in verd. NaOH). — Die Na-Salzlsg. gibt mit Lsgg. der Schwermetallsalze Fällungen, Gallerten oder feinkörnige Fällungen. — *Amid*, $C_{20}H_{22}O_6N$. F. 139 bis 140° , bei 143° Aufschäumen. — $[M]_D^{20} = +317^\circ$ (in Aceton). Merkbar l. in h. W., ziemlich l. in A. — *Diacetylderiv.*, $C_{24}H_{24}O_8$. Flächenreiche, prismatische Tafeln, F. $221-222^\circ$. — *Monosulfosäure der Oxyssäure*, $C_{20}H_{22}O_{10}S$. Mit 97%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemp. Aus Aceton + Bzl. grobkristallinisches Pulver; hygroskopisch. Nach dem Trocknen über P_2O_5 , F. $172-173^\circ$ unter Aufschäumen zu einer braunen Schmelze. — *Bromderiv.*, $C_{20}H_{17}O_6Br_3$. In Ä. gel. u. aufgeschlämmt, mit Br versetzt. Krystallinische Abscheidung, aus Aceton + W. voluminöses Pulver, das aus kleinen, zu Sternen u. Blättern vereinigten, nadelförmigen Prismen bestand, F. $238-240^\circ$ unter Aufschäumen nach Braunfärbung; Sinterung von ca. 230° ab. $[\alpha]_D^{22} = +20,5^\circ$. — Rückstand aus der Ä.-Mutterlauge aus Aceton mit W. gefällt. Aus Aceton + A. kleine, schwach bräunlichgelbe Krystalle, $C_{10}H_{16}O_6Br_4$. F. 260° unter Aufschäumen, nach Sinterung und Dunkelfärbung von ca. 255° ab. — $[\alpha]_D^{23} = +30,9^\circ$. — Durch Einw. von Na-Alkoholat oder durch Erhitzen auf $250-260^\circ$ auf das Lacton scheint es in eine *stereoisomere Form* umgewandelt zu werden. Haare oder Nadeln, nach dem Trocknen über P_2O_5 , F. $210-211^\circ$. — $[\alpha]_D^{20} = +29^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2389–2406. 15/10. [4/8.] 1921. Stockholm, Techn. Hochschule.)
SONN.

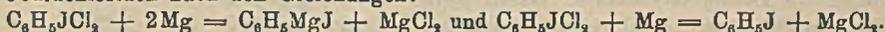
Bror Holmberg und Martin Sjöberg, *Ligninuntersuchungen. II. Dimethylsulfatlaugenlactone*. (I. vgl. HOLMBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2389; vorst. Ref.) Vff. haben aus dem sogenannten Sulfatlaugenlacton mit Dimethylsulfat das entsprechende *Dimethylderiv.* dargestellt und dieses, wie auch die zugehörige Oxyssäure, etwas näher charakterisiert. Durch Behandeln des dimethylierten Lactons

mit Na-Alkoholat in der Kälte oder Wärme, wie auch durch Methylieren des Alkoholprod. des Sulfitlaugenlactons (a. a. O.) gelangten Vf. zu einem zweiten stereoisomeren *Dimethylderiv.* (β -*Dimethylsulfitlaugenlacton*). — Im alkohollöslichen Teil des Sulfitlaugenätherextrakts wurden *Brenzschleimsäure* und *Vanillinsäure* aufgefunden.

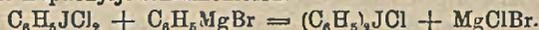
Versuche. α -*Dimethylsulfitlaugenlacton*, $C_{10}H_{14}O_6$. Aus h. A. weiße, seidenglänzende Haare, F. 179—180°. $[M]_D^{18} = -388^\circ$ (in Aceton). Fast unl. auch in h. W., wl. in absol., etwas leichter in schwach W.-haltigem A. und mäßig l. in Aceton. L. sich nur langsam in Laugen; mit konz. Lauge Abscheidung des Alkalisalzes der Oxysäure als salbenartige M. — α -*Dimethylsulfitlaugenoxysäure*, $C_{12}H_{18}O_7$. Aus sehr verd. Alkalilsg. mit Essigsäure gefällt. $[\alpha]_D^{20} = +157^\circ$ (in Aceton). — Beim Erhitzen schmolz die Säure zuerst unter Aufschäumen bei Temp. zwischen 150—156°, oft nach vorhergegangener Sinterung, erstarrte dann wieder und verflüssigte sich dann aufs neue bei der Schmelztemp. des Lactons, 178—180°. Swl. in k. W. u. Ä., in h. W. löst sie sich einigermäßen; in k. A. wl., mäßig l. in h. A. u. Aceton. Bicarbonatlag. nimmt sie bei gewöhnlicher Temp. auf. — *Na-Salz*. Äußerst feine, verfilzte Nadeln. — *Ba-Salz*. Feine, weiße Haare. — β -*Dimethylsulfitlaugenlacton*, $C_{12}H_{18}O_6$. Aus A. feine, weiße, seidenglänzende Nadeln, F. 142 bis 143°. Unmerkbar kleines Drehungsvermögen. — β -*Dimethylsulfitlaugenoxysäure*, $C_{12}H_{18}O_7$. Leichte l. in A. u. Aceton als die α -Verb. Beim Erhitzen schmolz die getrocknete Säure unscharf bei ca. 95° zu einer trüben Schmelze, welche sich beim fortgesetzten Erhitzen aufklärte und ein paar Male wieder erstarrte, um aufs neue bei 155° zu schmelzen. Mitunter blieb aber das Wiedererstarren aus. — $[M]_D^{20} = +211^\circ$ (in Aceton). Beim Erhitzen der Säure mit W. oder in A. wurde das Lacton zurückgebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2406—17. 15/10. [11/8.] 1921. Stockholm, Techn. Hochschule.) SONN.

Bror Holmberg und Teodor Wintzell, *Ligninuntersuchungen*. III. *Über Alkalilignin*. (II. vgl. HOLMBERG u. SJÖRBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2406; vorst. Ref.) Die aus Schwarzlauge (aus Fichtenholz) mit Säure erhaltene Fällung zerlegten Vf. in Hauptfraktionen, die sie vorläufig als α -*Alkalilignin* (in A. unl.), $C_{40}H_{42}O_{18}$ (?) und λ -*Alkalilignin* (l. in A.), $C_{40}H_{44}O_{18}$, bezeichnen. Es sind graugelbe, amorphe Pulver, welche sehr leicht kolloidale Lsgg. geben und sich wie hochmolekulare Phenole verhalten. Sie enthalten 3—4 (OCH₃) Gruppen je C₄₀-Komplex; bei der Behandlung mit Dimethylsulfat vergrößert sich dieser Gehalt auf ca. 6. — Beim Schmelzen mit Kali geben sie in beträchtlicheren Mengen *Essigsäure* und *Protocatechusäure*, außerdem auch *Oxalsäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2417 bis 2425. 15/10. [19/8.] 1921. Stockholm, Techn. Hochschule.) SONN.

Harry Hepworth, *Die Einwirkung von Grignardreagens auf gewisse dreiwertige organische Jodverbindungen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 251; C. 1921. III. 99.) Vf. beschreibt die Einw. von Mg, C₆H₅MgBr und C₆H₅MgBr auf C₆H₅JCl₂, C₆H₅JO, C₆H₅JO, und auf die entsprechenden *Toluolverbb.* Mg reagiert mit den Jodidchloriden nach den Gleichungen:



Die Hauptreaktion zwischen C₆H₅JCl₂ und C₆H₅MgBr verläuft nach den Gleichungen: C₆H₅JCl₂ + 2C₆H₅MgBr = MgCl₂ + MgBr₂ + C₆H₅C₆H₅ + C₆H₅J und C₆H₅JCl₂ + 3C₆H₅MgBr = MgCl₂ + MgBr₂ + MgJBr + 2C₆H₅C₆H₅; in einer Nebenreaktion entsteht Diphenyljodoniumchlorid:

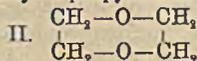
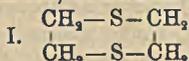


— Mg-Alkylhalogenide und C₆H₅JCl₂ liefern das entsprechende Dialkyl- und Alkylbenzol: C₆H₅JCl₂ + 3MgRX = C₆H₅R + R₂ + 2MgXCl + MgXJ. — *Grignard*-verb. wirken auf Jodosoverbb. nur langsam ein. C₆H₅MgBr und C₆H₅JO liefern nur C₆H₅J, während C₆H₅MgBr daneben noch ein wenig Diphenyljodidhydroxyd



ergibt. — Die mit Organomagnesiumverb. rasch reagierenden Jodoverbb. reduzieren diese zu Jodoverbb. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1244—49. Aug. [13/5.] 1921. Stevenson, N. B., The Research Laboratories.) SONN.

Harry Hepworth, *Beschleunigte Bildung von Magnesiumalkyl- und -arylhalogeniden.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1244; vorst. Ref.) *Alkylsulfide* und ebenso *Diäthylselenid* und *Dimethyltellurid* beschleunigen die B. von CH_3MgJ , aber nicht so stark wie Ä. Auch *Diphenylsulfoxyd* und *Diisoamylsulfoxyd* wirken als Katalysatoren; die Doppelverb. — mäßig l. in b. Bzl., amorph — entsprechen der allgemeinen Formel $2\text{R}_2\text{SO}$, CH_3MgJ . — *Dimethylsulfon* und *Diphenylsulfon* üben keine Einw. aus. — *Äthyl-n-propyläther* u. *Äthyl-n-propylsulfid* reagieren schneller mit CH_3MgJ als *Pentamethylenoxyd* u. das entsprechende *Sulfid*. — *1,4-Dithian* (I.) und *1,4-Dioxan* (II.) stehen in ihrer Wirksamkeit zwischen den beiden vorher genannten Körperklassen. — *1,4-Thiozan* ist aktiver als *1,4-Dithian* u. wirkt ebenso stark wie *1,4-Dioxan*. — *1,3-Dioxan* und *1,4-Dioxan* unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit nicht; beide sind weniger aktiv als *Äthyl-n-propyläther*.

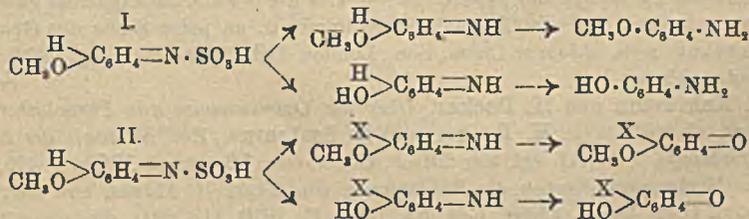


Experimentelles. *Diäthylsulfid.* Aus Na_2S und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{ONa}$. Kp. 92,5°; D.²¹, 0,8367. — *Diisoamylsulfid.* Kp. 215°; D.²¹, 0,8433. — *Äthyl-n-propylsulfid.* Kp. 116—117°; D.²¹, 0,8446. — *Pentamethylensulfid.* D.²⁰, 0,98379. — *1,4-Thiozan.* Aus $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (30 g) durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (1,25 g) auf 180°. Kp. 148°; D.²⁰, 1,11744. — *Diphenylsulfoxyd.* Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus Bzl. kristallisiert, F. 69,8°. — *Diisoamylsulfoxyd.* Aus PAe. Krystalle, F. 35°. — *Diphenylsulfon.* F. 128°; Kp.₁₇ 230°. — *Dimethylsulfon.* Durch Oxydation von Dimethylsulfoxydnitrat mit HNO_3 . F. 109°; Kp. 238—240°. — *Pentamethylenoxyd.* Kp. 87—88°. — *1,4-Dioxan.* Kp. 101,5°. — *1,3-Dioxan.* Klare Fl., Kp. 105°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1249—56. Aug. [13/5.] 1921. Stevenson, N. B. The Research Laboratories.) SONN.

Arthur J. Hill und John J. Donleavy, *Die Alkylierung aromatischer Amine durch Erhitzen mit aliphatischen Alkoholen.* (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 636; C. 1920. III. 915.) Vff. untersuchten die Einw. von *Äthylalkohol* auf die Chlorhydrate der 3 isomeren *Toluidine*, sowie die Einw. von *n-Butylalkohol* auf die Chlorhydrate des *Anilins* und der *Toluidine*. Durch gewisse Katalysatoren (*Cuprichlorid*, *Natriumbromid* u. *Calciumchlorid*) und die Anwendung eines großen Alkoholüberschusses konnte die B. der tertiären Basen beschleunigt werden. Die schlechtesten Ausbeuten an tertiärer Base liefert die Alkylierung des *o-Toluidins*. — *Diäthyl-p-Toluidin:* Darst. durch 8-stündiges Erhitzen (175—180°) von 100 g *p-Toluidinhydrochlorid* mit 320 g A. in Ggw. von Cu-Pulver (10 g) und NaBr (5 g), 3-stündiges Erhitzen des Rohöls mit dem gleichen Gewicht $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ und fraktionierte Dest.; die tertiäre Base (92,1% Ausbeute) geht als gelbes Öl (Kp.₇₅₅ 230°) über. — *Diäthyl-m-Toluidin:* Darst. durch 8-stündiges Erhitzen (175—180°) von 50 g *m-Toluidinhydrochlorid* mit 160 g A. in Ggw. von NaBr (5 g), CaCl_2 (5 g) u. CuCl_2 (2,5 g) und Isolierung der tertiären Base (Ausbeute ca. 90%) wie bei der p-Verb.; Kp.₇₅₅ 232°. — *Diäthyl-o-Toluidin:* Darst. durch 8-stündiges Erhitzen (175°) von 100 g *o-Toluidinhydrochlorid* mit 320 g A. in Ggw. von NaBr (10 g), CaCl_2 (10 g) und CuCl_2 (5 g), im übrigen analog der Darst. der p-Verb.; die tertiäre Base ist ein fast farbloses Öl vom Kp.₇₅₅ 206—208°; Ausbeute 76%. — *Di-n-Butylanilin:* Darst. durch 8-stündiges Erhitzen (175°) von 50 g *Anilinchlorhydrat* mit 285 g *n-Butylalkohol* in Ggw. von NaBr (5 g), CaCl_2 (5 g) u. CuCl_2 (2,5 g) und 3-stündiges Erhitzen des so erhaltenen unreinen Amins (50 g), das 25% sekundärer Base enthält, mit der gleichen Menge $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; nach mehrmaliger Dest. zwecks Tren-

nung der tertiären Base vom Acetobutylanilin wird Di-n-Butylanilin als hellgelbes Öl vom Kp_{755} 262–264° erhalten (Ausbeute an tertiärer Base 75,5%). — *Di-n-Butyl p-Toluidin*: Darst. durch 8-stündiges Erhitzen (175–180°) von 50 g p-Toluidinchlorhydrat mit 255 g n-Butylalkohol in Ggw. von NaBr (5 g), $CaCl_2$ (5 g) u. $CuCl_2$ (2,5 g). Zur Reinigung wird das Rohamin mit der berechneten doppelten Menge Benzolsulfchlorid (bezogen auf den durch Analyse ermittelten Gehalt an reiner Verb.) in Ggw. von Alkali (5 Mol.) geschüttelt, erhitzt und mit Ä. extrahiert, der Ä.-Auszug mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, nach Entfernung des Ä. mit W.-Dampf destilliert und fraktioniert. Gelbes Öl, Kp_{755} 283–285°; Ausbeute 77,4%. — *Di-n-Butyl-m-Toluidin*: Darst. wie die p-Verb. Hellgelbes Öl, Kp_{755} 278 bis 280°; Ausbeute 79,8%. — Analog wird *Di-n-Butyl-o-Toluidin* aus o-Toluidinchlorhydrat dargestellt; Kp_{755} 256–258°. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 504 bis 509. Juni. [26/2.] 1921. New Haven [Conn.], YALE Univ., Dep. of Chem.) BGG.

Eugen Bamberger, I. *Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele*. Vf. hat schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3606; C. 1900. II. 564) seinen theoretischen Ausführungen die Annahme zugrunde gelegt, daß die *Arylhydroxylamine* in W. und *Arylimid*, $Ar \cdot N <$, dissoziiierbar sind. In sehr umfangreichen tabellarischen Zusammenstellungen zeigt Vf. jetzt zunächst, daß die Umsetzungen der Arylhydroxylamine sowohl mit, als ohne diese Hypothese in Form von Gleichungen dargestellt werden können, doch lassen sich gewisse Erscheinungen im Chemismus der Arylhydroxylamine ohne sie nicht ungezwungen deuten. Die Arylimidhypothese wird dann auch auf die Umsetzungen der *Arylazide*, $Ar \cdot N_3$, ausgedehnt. Vf. hält die Annahme FRIEDLÄNDERS, daß die von GRIESS entdeckte Umwandlung von *Phenylazid* durch wss. H_2SO_4 in p-Aminophenol mit der Umwandlung des Azids in Phenylhydroxylamin beginnen, für einleuchtend, aber mangelhaft experimentell begründet, Vf. hat daher das Verb. der Arylhydroxylamine und Arylazide einer vergleichenden Unters. unterzogen, über die später berichtet werden soll, deren Ergebnis aber schon hier in einer Tabelle zusammengestellt ist. Diese zeigt, daß aus Arylhydroxylaminen u. Arylaziden durch Einw. von H_2SO_4 -haltigem A. neben den n. Prodd., den Anisidinen, häufig Aminophenole entstehen. Wenn die Menge des Aminophenols bei gewissen Aziden sehr beträchtlich ist, so beruht dies vermutlich darauf, daß sich H_2SO_4 an das Azid, bezw. an das Arylimid anlagert, und das Additionsprod. (die Sulfaminsäure) hydrolytisch in H_2SO_4 und ein Aminophenol gespalten wird. Warum die reichliche Aminophenolbildung nicht auch bei den Arylhydroxylaminen beobachtet wurde, ist nicht aufgeklärt. Die accessorische B. von Aminophenolen bei nicht p-methylierten Arylhydroxylaminen und Aziden (I.) und die B. von Iminochinolen, bezw. Chinolen bei p-methylierten Hydroxylaminen u. Aziden (II.) unter gleichen Umständen betrachtet Vf. als grundsätzlich gleichartige Vorgänge. Es scheint, als ob die hier angenommene An-



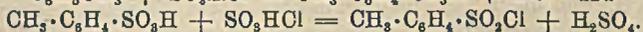
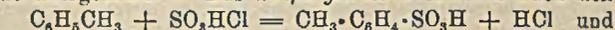
lagerung von H_2SO_4 bei den Aziden leichter verlief als bei den Hydroxylaminen. Wenn sich aus p-methylierten Arylhydroxylaminen oder -aziden unter anderem auch Hydrochinone bilden, so ist dies wohl auf Umlagerung von Chinolen oder bisweilen auf Hydrolyse von Aminophenolen zurückzuführen; bei den nicht p-methy-

lierten kommt Hydrolyse des zunächst entstehenden sekundären Iminoquinols (unter B. von Chinol) oder Umlagerung zum Aminophenol in Betracht.

Bei zahlreichen Umsetzungen entstehen aus Hydroxylaminen und Aziden im wesentlichen die gleichen Prodd. Besonders bemerkenswert ist, daß auch aus Arylaziden tertiäre Iminoquinole und Chinole, sowie die Äther beider Körperklassen entstehen. Nur in bezug auf die Azoxyverb. besteht anscheinend ein wesentlicher Unterschied; sie entstehen aus den Hydroxylaminen fortwährend, aus den Aziden aber überhaupt nicht. Vf. schließt daraus, daß die Annahme FRIEDLÄNDERS von der primären Umwandlung des Arylazids durch wss. H_2SO_4 in Arylhydroxylamine unzutreffend ist. Er glaubt, daß aus Aziden und Hydroxylaminen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle in erster Phase das gleiche Zwischenglied $Ar-N<$ entsteht. In einem Anhang bespricht Vf. dann noch die von STIEGLITZ (Amer. Chem. Journ. 29. 62; C. 1903. I. 489) ausgesprochenen Ansichten. (LIEBIGS Ann. 424. 233—96. 24/8. 1921. Zürich, Analyt. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

Eugen Bamberger, *Das Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren*. Auch hier gibt Vf. eine tabellarische Übersicht der Ergebnisse älterer Unterss., deren experimentelle Einzelheiten erst später veröffentlicht werden sollen. Die quantitativ vorherrschende Rk. ist die Umwandlung der *Arylhydroxylamine* in Halogenaniline, unabhängig von der Konz. der Halogenwasserstoffsäure. Sind die p- und o-Stellungen unbesetzt, so entstehen vorwiegend p-Halogenaniline und daneben öfters o-Halogenaniline in geringerer Menge; sind die p-Stellungen besetzt, so entstehen o-, bisweilen auch m-Halogenaniline. Neben dieser Rk. findet bei Anwendung von konz. HCl oder HBr auch B. von Dihalogenanilin statt, anscheinend durch Zerfall von Halogenanilin in Anilin u. Dihalogenanilin. Nebenbei bewirken namentlich die verd. Halogenwasserstoffsäuren vermöge ihrer H-Ionen Spaltung des Arylhydroxylamins in Amin und Azoxyverb. Konz. HJ reduziert Phenylhydroxylamin zu Anilin. Durch Einw. der Luft liefern die Hydroxylamine häufig Azoxyverb. Soweit untersucht, geben auch *Arylazide* die gleichen Prodd., nur wurden in keinem Falle Azoxyverb. erhalten (vgl. LIEBIGS Ann. 424. 233; vorst. Ref.). Vf. nimmt an, daß in beiden Fällen zunächst „Exohalogenamin“ $Ar-NHCl$ oder $Ar-NHBr$ entsteht. (LIEBIGS Ann. 424. 297—321. 24/8. 1921. Zürich, Analyt. Lab. f. Polytechnikums.) POSNER.

Leonard Harding, *Die Sulfonierung von Toluol mit Chlorsulfosäure*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 260; C. 1921. III. 104.) Zur Best. des Verhältnisses von o- und p-Isomeren im entstandenen *Sulfonylchloridgemisch* wurden sie in die Amide übergeführt. — Das *Sulfonylchlorid* entsteht nach den Gleichungen:

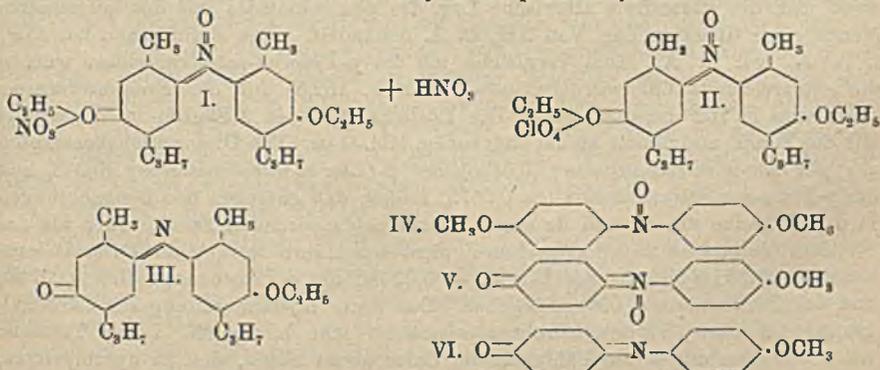


Die Rk. beginnt bei -35° , bei 0° läßt sie sich gut durchführen. Mit steigender Temp. nimmt die Menge der p-Verb. zu. — Um die o-Verb. in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, muß die Chlorsulfosäure immer u. an jeder Stelle des Gemisches in Überschuß sein. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1261—66. Aug. [27/6.] 1921. Cambridge, Univ.) SONN.

F. Kehrman und H. Decker, *Über die Oxoniumsalze aus Phenoläthern und Phenolen*. I Mitteilung: H. Decker und B. Ssolonina, *Zur Kenntnis der Nitroso-phenolfarbstoffe*, IV. (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 64; C. 1905. I. 475.) Vf. erheben Widerspruch gegen die Behauptung von KURT H. MEYER und GOTTLIEB-BILLBOTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1476; C. 1919. III. 994), die zuvor bei der Einw. von HNO_3 auf Phenoläther erhaltenen Farbsalze seien nicht rein gewonnen worden. Aus den Publikationen bis 1907 ist zu ersehen, daß an der Reinheit und Konst. der Farbsalze keine Zweifel bestanden. Offenbar haben sie zum Teil die Arbeiten von DECKER und SOLONINA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3217; 36. 2887;

38. 64. 720; C. 1902. II. 1187; 1903. II. 874; 1905. I. 475. 780; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 35. 725; 37. 126; C. 1904. I. 273; C. 1905. I. 1119) nicht berücksichtigt. Auch das von JOBST und HESSE (LIEBIG'S Ann. 199. 47) erhaltene Farbsalz aus Trimethylphloroglucin und HNO_3 war rein. Die von MEYER und BILLROTH herangezogene Formel MANNICH'S (Arch. der Pharm. 242. 501; C. 1904. II. 1386) ist unrichtig; letzterem waren die Unterss. der Vf. offenbar nicht bekannt. — Daß Phenole und Phenoläther sich analog verhalten, war nach der Oxoniumtheorie zu erwarten. MEYER und Mitarbeiter benutzen reine HNO_3 und fassen die Rk. als Einw. der HNO_3 als solche auf, ohne die ältere Ausnahme der katalytischen Einw. von salpetriger Säure (vgl. NIETZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3368; DECKER und SOLONINA, l. c.) zu beachten. Der Vers., die Farb- bildung bei verschiedenen Konz. zu messen (MEYER und EHLERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 346; C. 1921. I. 625) erscheint nicht überzeugend. Um einen Anhalt für den Mechanismus der Rk. zu gewinnen, versetzten Vf. Thymoläthyläther in Eg. mit reiner HNO_3 , dabei trat in geeigneter Konz. in $\frac{1}{2}$ Stde. keine merkbare Färbung auf; beim vorhergehenden Einstreuen von einigen Stäubchen Naturkupfer findet sofort um diese Punkte B. von Farbstoff statt. Eine solche erfolgt auch ohne Ggw. von HNO_3 sofort, wenn man den Ä. in Eg. bei 6° mit einer Lsg. von NaNO_2 in Eg., die überschüssige 20% Überchlorsäure enthält, zusammenbringt. Die B. von Oxoniumsalz findet viel schneller als in Ggw. von HNO_3 statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2427—35. 15/10. [12.8.] 1921.) BENARY.

F. Kehrman und H. Decker, *Über Oxoniumsalze aus Phenoläthern und Phenolen. II. Mitteilung*: F. Kehrman und Ch. Schmajewski, *Über die Zersetzung der Oxoniumsalze aus Thymoläthyläther und aus Anisol durch Wasser oder alkalisch reagierende Stoffe*. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2427; vorst. Ref.) Veranlaßt durch die Unterss. KURT H. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1476; 54. 327. 337; C. 1919. III. 994; 1921. I. 625) wurden in Verfolgung älterer Beobachtungen (vgl. DECKER und SOLONINA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3217; C. 1902. II. 1187) aus dem blauen Nitrat I. oder dem entsprechenden Perchlorat II mit W. ein Gemisch verschiedener Verb. erhalten, von denen zwei isoliert werden konnten. Dieselben Prodd. entstehen, wenn man die Zers. des Nitrats mit Na_2CO_3 , Pyridin oder andern alkal. wirkenden Stoffen bewirkt. Man schüttelt das Nitrat mit W. u. Ä., bis alles mit dunkelroter Farbe im Ä. gel. Lackartiger Rückstand der Ä.-Lsg. in h. A. gel., daraus dunkelrote bronzeglänzende Tafeln, wiederholt aus A. umkrystallisiert F. 125° ziemlich scharf, scheinbar einheitlich; in Wirklichkeit erwiesen sie sich als vornehmlich Thymo-indophenoläthyläther III. F. $97-98^\circ$



(DECKER und SOLONINA, l. c.) Die starke Erhöhung des F. wird auf eine sehr hoch schm. Beimengung zurückgeführt. Das Vorliegen von III. ergab sich bei

Red. mit SnCl_4 in Ä.; dabei Abscheidung von Krystallen, mit Ä. gewaschen farblos identisch mit der Leukoverb. von III, die bei Oxydation mit FeCl_3 III. mit richtigem F. ergab, Ä. enthält intensiv gelbe Verb. — Aus der eingeengten alkoh. Mutterlauge der Verb. F. 125° hellorange Nadeln F. 61°, ferner noch andere Verb. in der Mutterlauge, die bisher nicht charakterisiert. — *Perchlorat* II, $\text{C}_{24}\text{H}_4\text{NClO}_7$, aus dem Nitrat in k. Aceton mit 20% Überchlorsäure messingglänzende Krystalle fast unl. in W., blau l. in Eg. u. Aceton, darin zers., trocken haltbar. — Bei Darst. des *Dianisylstickstoffoxyds* IV. (vgl. KURT H. MEYER, l. c.) aus dem Perchlorat durch Zers. mit Pyridin wurde ein Nebenprod. gewonnen, besser erhältlich durch Zers. in Aceton mit Bicarbonat, B. fast ausschließlich bei der bloßen Einw. von W., Stehenlassen damit 24 Stdn. unter zeitweisem Schütteln, dann $\frac{1}{4}$ Sde. auf dem Wasserbad. Es erwies sich als *Indophenol-oxyl-monomethyläther*, V., hellorange Nadeln aus CH_3OH , F. 125—126°, wl. in k. W., leichter in h., sl. in organischen Mitteln orangegelb; l. in konz. H_2SO_4 violett. SnCl_4 entfärbt die Lsgg. unter B. von *p, p'-Dioxy-diphenylamin-monomethyläther*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, der von FeCl_3 oxydiert wird zu *Indophenolmonomethyläther*, VI., glänzende, gelblichrote Krystalle aus A., schnell zers.; auch aus Indophenol-Ag (G. HELLER, LIEBIGS Ann. 392. 26; C. 1912. II. 1544) beim Stehen mit CH_3J . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2435—40. 15/10. [12/8.] 1921. Lausanne, organ. Lab. d. Univ.) BENARY.

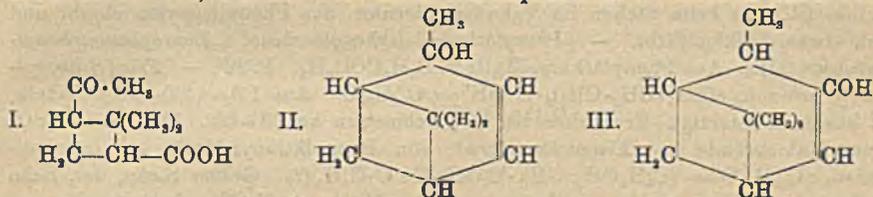
H. Rouche, *Über die p-Fluor-m-nitrobenzoesäure*. Die *p-Fluor-m-nitrobenzoesäure* wird in 80%ig. Ausbeute erhalten, wenn man p-Fluorbenzoesäure mit der 6-fachen Menge rauchender HNO_3 (D. 1,495) auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgut auf Eis gießt. Die *p-Fluorbenzoesäure* wird dargestellt durch Diazotieren des p-Toluols in HF-haltigem Medium, Zers. der Diazoverb. durch HF und Oxydation des gebildeten p-Fluortoluols mit Permanganat in neutraler Lsg. Bei der B. von p-Fluor-m-nitrobenzoesäure wird ein Teil dieser Säure (CO_2 -Abspaltung) zerstört, und es bildet sich p-Fluornitrobenzol, das mit Na-Methylat p-Nitroanisol vom F. 53,5° gibt. Die *p-Fluor-m-nitrobenzoesäure*, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{NF}$, schm. bei 121,5°. Farblose Nadeln, wl. in W., viel mehr in A., weniger in PAe. und Bzl., die sich zum Umkrystallisieren eignen. Die Salze der p-Fluor-m-nitrobenzoesäure sind ll. in W. und stark gefärbt. Die *Alkalisalze* sind rot, die *Erdalkalisalze* gelb oder orange. Das *Silbersalz* ist nicht beständig. Der *Äthylester* sieht gelb aus, schm. bei 45,3°; wl. in PAe., ll. in Bzl. Das *Chlorid* ist eine ziemlich schwere, gelbe Fl. vom Kp.₁₁₀ 210°; es ist in W. verhältnismäßig beständig, l. in A. und Ä. Mit wss. NH_3 gibt es nicht das entsprechende *Amid*, sondern das *Amid der p-Amino-nitrobenzoesäure* vom F. 227°. Das *p-Fluor-m-nitrobenzoesäureamid* wird erhalten, wenn man die wasserfreie ätherische Lsg. des Säurechlorides mit der berechneten Menge einer titrierten Lsg. von NH_3 in Ä. behandelt. Das *Amid* schm. bei 153°; l. in A., wl. in Ä. Zum Vergleiche mit der *p-Fluor-m-nitrobenzoesäure* wurden die entsprechende *Chlornitrobenzoesäure* vom F. 182,5° und die *Bromnitrobenzoesäure* vom F. 202° herangezogen. Die Löslichkeit dieser 3 Säuren in W. wächst mit der Temp. und nimmt ab mit steigendem Mol.-Gew. Die Dissoziationskonstanten der *p-Fluor-m-nitrobenzoesäure* (0,0433), der *p-Chlor-m-nitrobenzoesäure* (0,048) und der *p-Brom-m-nitrobenzoesäure* (ca. 0,0575) zeigen, daß entgegen den Beobachtungen in der Fettreihe das Cl und Br einen stärker acidifizierenden Einfluß üben als das F. Zum Vergleiche mit der p-Fluor-m-nitrobenzoesäure werden die Dissoziationskonstanten der m-Nitrobenzoesäure ($k = 0,0345$), der p-Fluorbenzoesäure (0,00735) und der Benzoesäure (0,006) angegeben. Das Fluor in para-Stellung zur Carboxylgruppe bei der p-Fluor-m-nitrobenzoesäure ist sehr beweglich. Diese Tatsache wird bewiesen durch die Fähigkeit der Salze dieser Säure, sich zu hydrolysieren, und durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Rk. des Natriummethylats auf die p-Fluor-m-nitrobenzoesäure einerseits, auf das o-Fluor-m-

nitrobenzol andererseits. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 7. 534—47. 6/10. 1921. Gent, Univ.)

WEGE.

Emil Fromm und Richard Klein, Über Olibanole. Die Pinononsäure (I.) ist als Abbauprod. verschiedener Naturstoffe von besonderer Wichtigkeit, doch steht die Identität der Pinononsäuren verschiedener Herkunft noch nicht sicher fest, u. die Angaben der FF. der Säure und ihrer Abkömmlinge schwanken. Ebenso wie vor einiger Zeit BLUMANN und ZEITSCHEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1183; C. 1913. I. 1818) für das Autoxydationsprod. des *Pinens*, haben jetzt Vff. für die Pinononsäure aus *Olibanol* (FROMM, AUTIN, LIEBIGS Ann. 401. 253; C. 1914. I. 248) die Identität mit derjenigen aus *Verbenon* (KERSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 885; C. 1900. I. 1024. 1291) bewiesen. Der F. des *Semicarbazons* ist 204°. Vff. haben dann nachgewiesen, daß bei der Oxydation von reinem *Pinen* mit KMnO_4 keine Pinononsäure entsteht; die von WAGNER u. ERSCHTSCHIKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 881; C. 96. I. 1067) erhaltene Säure muß also aus einer Verunreinigung ihres *Pinens* stammen, vermutlich aus *verbenon-* u. *verbenol-*haltigen Autoxydationsprodd.

Vorausgesetzt, daß sich *Olibanol* nicht als identisch mit *Verbenol* oder *Dihydroverbenon* erweisen sollte, muß es danach die Konst. II. oder III. (bezw. die tautomere Ketoform von III.) besitzen. Vff. haben aus terpenfreiem *Weihrauchöl* durch Dest.

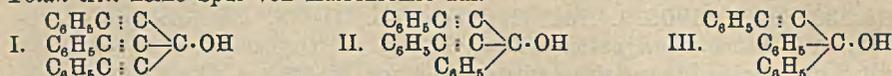


im Vakuum reines *Olibanol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, dargestellt. Kp_{20} 117—119°, Kp . 210—211°, D^{18} 0,9504. Dasselbe lieferte aber bei der Oxydation mit KMnO_4 keine Pinononsäure, sondern erst, nachdem es mehrmals bei gewöhnlichem Druck destilliert worden war. Demnach gibt es zwei *Olibanole*. Das im natürlichen *Weihrauchöl* vorhandene α -*Olibanol* kann nicht die vorher besprochene Konst. haben und kann auch weder mit *Verbenol*, noch mit *Dihydroverbenon* identisch sein. Es liefert mit Na und A. ein *Dihydroolibanol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Salbeiartig riechendes Öl, Kp_{20} 100 bis 102°, hat die Eigenschaften eines Alkohols (*o-Nitrobenzoesäureester*, F. 135—137°) und ist nicht identisch mit *Dihydroverbenol*. Das durch Dest. unter gewöhnlichem Druck erhaltene β -*Olibanol* läßt sich nicht mit Na und A. reduzieren, kann daher nicht mit *Verbenol* oder *Dihydroverbenon* identisch sein und dürfte die Konst. II. oder III. haben. Als Vff. dann versuchten, aus terpenhaltigem *Weihrauchöl* durch Dest. im Vakuum neues α -*Olibanol* darzustellen, erhielten sie ein Prod., das sich weder reduzieren noch in β -*Olibanol* umwandeln ließ, und das sie γ -*Olibanol* nennen. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp_{15} 114—116°. D^{18} 0,9502. Dasselbe liefert bei der Oxydation eine fl. Säure und reagiert nicht mit *Semicarbazid*. Wegen Mangels an Material mußte die Unters. abgebrochen werden. (LIEBIGS Ann. 425. 208—16. 8/9. [S/1.] 1921. Freiburg i. B., Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Kurt Heß und Wilhelm Weltzien, Über das Tris-[phenyläthiny]-carbinol und seine Analogen. Vff. haben *Tris*-[phenyläthiny]-carbinol (I.), *Bis*-[phenyläthiny]-phenylcarbinol (II.) u. [Phenyläthiny]-diphenylcarbinol (III.) auf Halochromie untersucht. Bei der Darst. von I. und II. aus Phenylacetylnatrium u. Phenylpropionylsäurechlorid, bezw. Benzoylphenylacetylen waren die Ausbeuten nicht gut; Vff. verwendeten daher für die weiteren Verss. Phenyläthiny-MgBr und erhielten in analoger Rk. für I. 30,8%, für II. 15,9% u. für III. 79,5% der Theorie. — Für I.

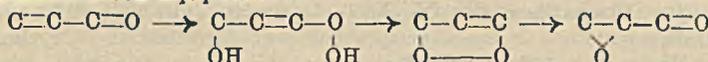
wurde ein Konstitutionsbeweis durchgeführt: Das Tris-[phenyläthynyl]-carbinol nimmt beim Behandeln mit H_2 und Pt-Mohr in alkoh. Lsg. 12 Atome H auf und geht in ein gesättigtes Carbinol über, das auch durch Einw. von β -Phenyläthyl-MgBr auf Hydrosimtsäureester entsteht. — Alle 3 Verb. (I.—III.) zeigen typische Halochromie. Man erhält: a) mit konz. H_2SO_4 bei I. blauviolette, bei II. fuchsinrote u. bei III. orangerote Lsgg.; b) mit $HClO_4$ in derselben Reihenfolge tief blauviolette, bordeauxrote und rotorange Ndd.; c) mit $SnCl_4$ sind die Ndd. leuchtend blau, bordeauxrot und rotviolett. — Die Färbungen und Ndd. sind so empfindlich, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, Doppelverb. zu isolieren. — Bei *Phenylacetylen* und *Tolan* tritt keine Spur von Halochromie auf.



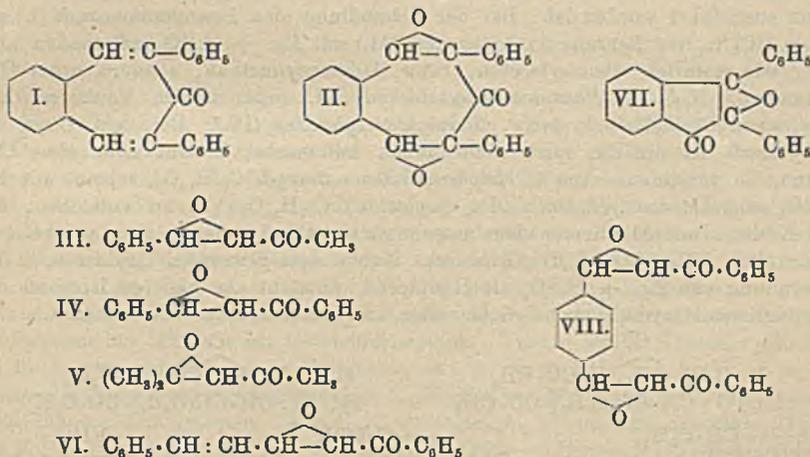
Versuche. *Tris-[phenyläthynyl]-carbinol*, $C_{25}H_{16}O$ (I.). Aus Phenylpropiolessäurechlorid und Phenyläthynyl-MgBr. Zu der Lsg. in w. Chlf. setzt man langsam unter Kühlung PAe. ($30-50^\circ$), bis das doppelte Volumen der Lsg. erreicht ist; sobald die Verunreinigungen niedergeschlagen sind, wird abgossen; lange Nadeln, Weichwerden bei 122° , Schmelzen bei $126-128^\circ$ unter Braunfärbung. Ll. in Chlf., Bzl., Ä., wl. in PAe. ($30-50^\circ$). — *Bis-[phenyläthynyl]-phenylcarbinol*, $C_{25}H_{16}O$ (II.). Gelbes Öl, das beim Stehen im Vakuumexsiccator das Phenylacetylen abgibt und sich etwas dunkler färbt. — [*Phenyläthynyl*]-*diphenylcarbinol* („Benzophenonphenylacetylen“) (III.). Aus Phenyläthynyl-MgBr u. $C_6H_5COC_6H_5$. F. 82° . — *Tris-[\beta*-phenyläthyl]-*carbinol*, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3 \cdot C \cdot OH = C_{25}H_{28}O$. Aus PAe. ($30-50^\circ$) Nadeln, zu Büscheln vereinigt. Erweichen bei 66° , Schmelzen bei $68-69^\circ$. Mit konz. H_2SO_4 keine Halochromie. — *Einwirkungsprod.* von Phenyläthynyl-MgBr auf *Dibenzalacetone*: $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5CH : CH)_2 \cdot C(OH) \cdot C : C \cdot C_6H_5$ (?). Gelber Sirup, der, beim Stehen dunkelblau werdend, glasig erstarrt. Mit konz. H_2SO_4 eine rote Lsg. — *Einwirkungsprod.* von Phenyläthynyl-MgBr auf *Oxalylchlorid*: $C_{24}H_{22}O_2 = (C_6H_5 \cdot C : C)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot C : C \cdot C_6H_5$. Aus Chlf. + PAe. hellgelbe Krystalle, Erweichen bei 128° , bei $130-131^\circ$ scharfe Zers. unter Braunfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2511—21. 15/10. [15/8.] 1921. Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. Chemie.) SONN.

Ernst Weitz und Alfred Scheffer, *Über die Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte Verbindungen*. WEITZ hat vor einiger Zeit (LIEBIGS Ann. 418. 9. 33; C. 1919. I. 929. 950) beobachtet, daß *9-Benzalanthron* und *1,2-Diphenylindenon-3* bei der Einw. von H_2O_2 und NaOH ein Atom O unter B. einer farblosen Verb. addieren. Es hat sich nun gezeigt, daß ganz allgemein α, β -ungesättigte Ketone mit alkal. H_2O_2 sehr leicht reagieren; wo die ersten Prodd. gefaßt werden können, haben sie die Zus. Keton + 1O. Die Rk. verläuft meist sehr schnell unter spontaner Erwärmung. So scheint, unabhängig von der Isolierbarkeit des Oxyds, alkal. H_2O_2 ein brauchbares Oxydationsmittel zu sein, wo gewisse empfindliche Gruppen, wie $-N(CH_3)_2$, im Molekül geschont werden sollen. *Benzochinon* und α -*Naphthochinon* werden ebenfalls leicht oxydiert, doch sind die Prodd. noch nicht aufgeklärt. Die Oxyde haben keine Superoxydeigenschaften u. müssen als *Athylenoxyde* aufgefaßt werden. Für die Oxyde des *Benzal*-, *p*-*Chlor*- u. *p*-*Nitrobenzalacetophenons* ist diese „Ketozydstruktur“ bewiesen, da sie identisch sind mit den Prodd. aus ω -Bromacetophenon und den betreffenden Benzaldehyden. Mit dieser Formulierung steht im Einklang, daß *Diphenylbenzocycloheptadienon* (I.) ein Dioxyd (II.) bildet. Beim *Cinnamalacetophenon* reagiert dagegen nur die dem CO benachbarte Doppelbindung (VI.). Das Experiment hat gezeigt, daß weder gesättigte Ketone noch ungesättigte KW-stoffe, sondern nur das konjugierte System $C=C-C=O$ mit H_2O_2 reagiert, doch sind α, β -ungesättigte Säuren relativ unemp-

findlich. Im Gegensatz hierzu lassen sich mit *Benzoylwasserstoffsperoxyd* Äthylenverb. ganz allgemein in Äthylenoxyde verwandeln (vgl. PRIRESHAJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 613; C. 1912. II. 2090). *Diolefine* mit konjugiertem Doppelbindungssystem zeigen keine auffallende Reaktionsfähigkeit, wohl aber *1,2-Diketone*. Hier sind allerdings keine Oxyde faßbar, sondern es tritt Spaltung in 2 Moleküle Säure ein, doch scheint es sich nicht um eine Oxydation im gewöhnlichen Sinne zu handeln. Die Rk. wird erst durch das Alkali ausgelöst, doch ist die Wrkg. des Alkalis noch nicht aufgeklärt. *α-Ketocarbonsäuren* werden im Gegensatz zu *α,β-ungesättigten Säuren* leicht angegriffen; die Carbonylgruppe ist also offenbar für das Zustandekommen der Rk. wesentlich. Vielleicht findet primär eine 1,4-Addition von H_2O_2 statt:



Alle beschriebenen Ketoxidoverbb. machen beim Erwärmen mit $Eg. + HJ$ J frei und liefern das ungesättigte Keton zurück; in h. wss. Alkali lösen sie sich meist intensiv braun gelb; die Lsgg. geben beim Ansäuern fast farblose Fällungen, die dann in k. Alkali mit der alten Farbe glatt l. sind.

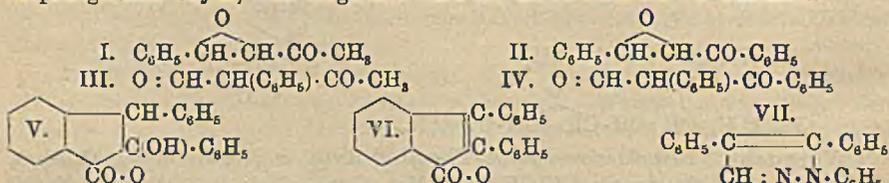


Versuche. *Benzalacetonoxyd* (*α-Phenyl-β-acetyl-α,β-oxidoäthan*), $C_{10}H_{10}O_2$ (III.). Aus Benzalaceton in CH_3OH mit 2 Mol. 15%ig. H_2O_2 u. 1 Mol. 4-n. NaOH unter 40° . Blättchen aus PAe., F. $52-53^\circ$, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, gelbbraun l. in konz. H_2SO_4 . Das gleichzeitig entstandene, nicht erstarrende Öl hat die gleiche Zus. und ist vielleicht ein cis-trans-Isomeres. — *Benzalacetophenonoxyd* (*α-Phenyl-β-benzoyl-α,β-oxidoäthan*), $C_{15}H_{12}O_2$ (IV.). Blättchen aus CH_3OH , F. 90° , orangefot l. in konz. H_2SO_4 . — *p-Nitrobenzalacetophenonoxyd*, $C_{15}H_{11}O_4N$, analog in Acetonlsg., Blättchen aus Aceton. F. 150° , rot l. in konz. H_2SO_4 oder h. NaOH. — *p-Chlorbenzalacetophenonoxyd*, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, blättrige Nadeln aus CH_3OH , F. $80-81^\circ$. — (*o*-Chlorbenzalacetophenon, $Kp_{14} 214-217^\circ$, derbe Krystalle aus PAe., F. $52-53^\circ$). — *o*-Chlorbenzalacetophenonoxyd, $C_{15}H_{11}O_2Cl$, Krystallbüschel aus CO_2OH , F. 77° . — *Anisalacetophenonoxyd*, $C_{16}H_{14}O_2$, Blättchen aus CH_3OH , F. 87° , rot l. in konz. H_2SO_4 . — *Oxyd des Mesityloxyds* (*α,α-Dimethyl-β-acetyl-α,β-oxidoäthan*), $C_8H_{10}O_2$ (V.). Öl, $Kp_{15} 44-48^\circ$. — *Cinnamalacetophenonoxyd* (*α-Styryl-β-benzoyl-α,β-oxidoäthan*), $C_{17}H_{14}O_2$ (VI.), Nadeln aus CH_3OH , F. 89° , tiefrot l. in konz. H_2SO_4 . — [1,2-Diphenylindenon-3. Darst. aus Benzophenochlorid und Phenyl-essigester ($180-230^\circ$, 20 Stdn.); das rohe Reaktionsprod. wird in k. konz. H_2SO_4

gel. und in W. gegossen. Rote Prismen aus Lsg., F. 150—151°.] — *1,2-Diphenylindenon-3-oxyd*, $C_{21}H_{14}O_4$ (VII.), Nadeln aus A., färbt sich über 130° rot, F. 141°, zu einer dunkelcarminroten Fl. Auch in h. Lsgg. tritt Rotfärbung ein, die beim Abkühlen wieder verschwindet; bei öfterem Erhitzen Verfärbung und Zers. Das feste Oxyd nimmt am Tageslicht zart rosenrote Färbung an, die bei längerer Belichtung nicht zunimmt, aber im Dunkeln wieder verschwindet. Konz. H_2SO_4 löst mit dunkelvioletter, schnell vergehender Farbe. Liefert beim Kochen mit A. und NaOH Diphenylindenon zurück. — *Terephthalylidenacetophenondioxyd* (*p-Phenylendi-3-phenyl-1,2-oxidopropanon-3*), $C_{24}H_{18}O_4$ (VIII.). Blättchen aus A., beginnt bei 175° zu schm., bei 195° klar. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von cis-trans-Isomeren vor. — *Diphenylbenzocycloheptadienondioxyd*, $C_{27}H_{16}O_2$ (II.), Prismen aus A., F. 167 bis 168°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2327—44. 15/10. [Juli] 1921. Münster, Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

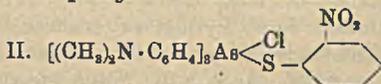
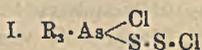
Ernst Weltz und Alfred Scheffer, *Umwandlungen der Ketoxydverbindungen; Bildung von β -Ketoaldehyden aus α,β -ungesättigten Ketonen*. Es war zu erwarten, daß die aus den ungesättigten Ketonen entstehenden Ketoxydverb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2327; vorst. Ref.) sich leicht in 1,3- oder 1,2-Diketone würden umlagern lassen, wie dies mit den früher auf anderem Wege gewonnenen Oxidoverbb. bereits ausgeführt worden ist. Bei der Behandlung des *Benzalacetonoxyds* (I.) mit Eg. + HCl u. des *Benzalacetophenoxyds* (II.) mit Eg. + H_2SO_4 entstanden aber nicht, wie erwartet, Benzoylacton, bzw. Dibenzoylmethan, sondern unter Umlagerung der C-Kette *Phenylacetylacetaldehyd* (III.) (oder dessen Enolform *Oxymethylenbenzylmethylketon*), bzw. *Formyl-desoxybenzoin* (IV.). Bei dem *Oxyd des Mesityloxyds* ist die Rk. noch nicht genau untersucht, scheint aber ohne Umlagerung zu verlaufen. Aus *1,2-Diphenylindenon-3-oxyd*, $C_{21}H_{14}O_2$, scheint mit Eg. + HCl zunächst das „Hydrat“ oder *Oxylacton*, $C_{21}H_{16}O_2$ (V.), zu entstehen, das beim Erhitzen mit Alkali eine dem ursprünglichen Oxyd isomere, aber anscheinend dimolekulare *gelbe Verb.* $C_{21}H_{14}O_2$ liefert. Neben dem genannten Oxylacton, u. bei Verwendung von Eg. + H_2SO_4 als Hauptprod. entsteht ein anderes Isomeres des ursprünglichen Oxyds, dem möglicherweise die *Lactonstruktur* VI. zukommt.



Versuche. *Phenylacetylacetaldehyd* (*Oxymethylenbenzylmethylketon*), $C_{16}H_{16}O_2$ (III. oder $HO \cdot \text{CH} : \text{C}(C_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$). Sehr zersetzliche Krystallwarzen aus PAe, F. 67—68°, bei 69° klar, l. in NaOH und Soda, $FeCl_3$ färbt violettrot. *Cu-Salz* grüngelb. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}ON_2$. Blättchen aus Eg., F. 171°. — *Formyl-desoxybenzoin*, $C_{15}H_{14}O_2$ (IV.). Krystalle aus verd. Aceton oder A., F. 112°, l. in Alkali u. Soda, die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braunviolett, beim Verdünnen wird die Lsg. rot mit schwacher violetter Fluorescenz. Läßt sich, wie schon bekannt, in ein Isomeres vom F. 77° umwandeln, liefert mit Phenylhydrazin *1,4,5-Triphenylpyrazol* (VII.) vom F. 210°. — „Hydrat“ oder *Oxylacton* $C_{21}H_{16}O_2$ (V.?), Krystalle aus Bzl., färbt sich über 155° gelblich, beginnt bei 160° zu schm., färbt sich dann stärker und ist bei 168° braunrot geschmolzen, l. in Alkali, l. in 16 Tln. sd. Bzl., zll. in A. und CH_3OH . — *Gelbe Verb.* $C_{21}H_{14}O_2$ oder $(C_{21}H_{14}O_2)_2$. Gelbe Prismen aus CH_3OH , F. 127—128°, bei 129° klar. — *Lacton* $C_{21}H_{14}O_2$ (VI.?). Hellgelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 168,5°, bei 171° klar. Das aus A. mit W. gefällte Prod. ist l. in h. Alkali und Sodalsg., die kompakten Krystalle nicht. Beim Ansäuern

der alkal. Lsg. fällt eine um $1\text{H}_2\text{O}$ reichere Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$, Blättchen aus Bzl. + Lg., sintert über 139° , F. 142° unter Gasentw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2344 bis 2353. 15/10. [Juli] 1921. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

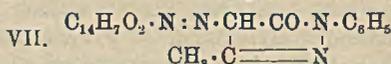
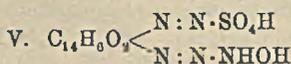
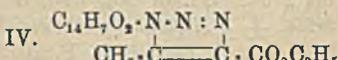
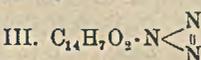
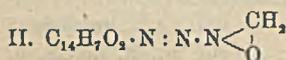
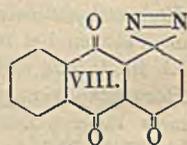
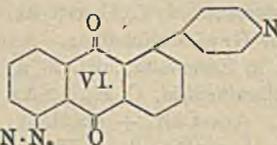
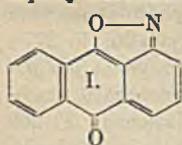
Fritz Zuckerkandl und Martha Sinal, *Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf tertiäre aromatische Arsine. (Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Schwefelchlorürs.)* Durch Einw. von S_2Cl_2 auf tertiäre aromatische Amine in indifferenten Lösungsmitteln erhält man *Additionsprodd.*, R_3As , S_2Cl_2 , die beim Behandeln mit W. oder Alkalien momentan die entsprechenden Oxyde, HCl und S liefern; Sulfide entstehen, wenn H_2S oder Ammoniumpentasulfid angewandt wird. Nach dieser Methode wurden neben dem bereits bekannten *Triphenylarsinhydroxyd*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})_2$, dem entsprechenden *Sulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$, und *α -Trinaphthylarsinhydroxyd*, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{As}(\text{OH})_2$, die noch unbekanntem Verbb.: das *α -Trinaphthylarsinsulfid*, das *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsinoxyd* u. das entsprechende *Sulfid* dargestellt. Im Gegensatz zu den anderen Verbb. ist das Anlagerungsprod. des Triphenylarsins eine zersetzliche Substanz, die durch Feuchtigkeit offenbar in das *Triphenylarsinoxychlorid*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})\text{Cl}$, übergeht. — Vff. nehmen an, daß den *Additionsprodd.* Formel I. zukommt. — Der *Anlagerungsverb.* von *o-Nitrophenylschwefelchlorid* an *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsin* schreiben Vff. Formel II. zu.



Versuche. *Additionsprod.* aus *Triphenylamin* und S_2Cl_2 , $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{As}$. In Ä.; zum Schluß $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. F. 200° . Ll. in CS_2 , CHCl_3 und A., wl. in PAe. und Bzl., unl. in Ä. — *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsin* + S_2Cl_2 . In CS_2 längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. F. 137 bis 141° . Wl. in CS_2 und Ä., ll. in Chlf. — *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsindihydroxyd*, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_6\text{As}$. Das *Additionsprod.* löst man in HCl, filtriert vom S und fällt mit KOH. Aus Essigester gut ausgebildete Würfel, F. 257° . Unl. in W., swl. in Bzl., Ä., CS_2 , wl. in A. und CH_3OH , ziemlich ll. in Essigester. — *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsinoxyd*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ON}_6\text{As}$. Das Hydroxyd trocknet man im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Aus A. weiße Kristalle, F. 277° . Ll. in A. und CH_3OH , wl. in Essigester, swl. in Ä. u. Bzl., unl. in W. — *p,p',p''-Hexamethyltriaminotriphenylarsinsulfid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{SAs}$. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ versetzt u. nochmals längere Zeit gekocht. Aus Chlf. + absol. A. flimmernde Blättchen, F. 269 bis 270° . Wl. in CS_2 , Bzl., Ä. und A., ll. in Chlf. — *Hexamethyltriaminotriphenylarsin* + *o-Nitrophenylschwefelchlorid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_6\text{ClSAs}$. In Bzl. Aus trockenem Chlf. mit Ä. ausgefällt, F. 201° unter Zers. Wl. in Bzl., Ä. und A., ll. in CS_2 u. CHCl_3 . Beim Behandeln mit W. entsteht *Hexamethyltriaminotriphenylarsinoxyd* u. *o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid*. — *Tri- α -naphthylarsin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{As}$. Aus $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$ u. AsCl_3 . F. 250° . — *Tri- α -naphthylarsin* + S_2Cl_2 , $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{As}$. F. 175° unter Zers. Wl. in Ä., CS_2 und Bzl., ll. in h. A. und Chlf. — *Tri- α -naphthylarsinsulfid*, $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{SAs}$. Nach Zusatz von fein gepulvertem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$ nochmals längere Zeit gekocht. Aus A. weiße Täfelchen, F. 285° . Ll. in Chlf. und Essigester, wl. in Bzl. und CS_2 , unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2479—89. 15/10. [4/8.] 1921. Wien, Med. Inst. d. Univ.) SONN.

Ludwig Gattermann † und Hans Rolfes, *Über Azide, Anthranile und Azoderivate des Anthrachinons*. Die *Anthrachinonazide* gehen beim Erhitzen in Bzl. unter N_2 Entw. in sehr stabile Verbb. über. SCHAARSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1632; C. 1916. II. 486) bezeichnet die aus 1-Anthrachinonazid entstehende Verb. als *Benzoylanthranil* (I.). Dieser Auffassung schließe Vff. sich entgegen früherer Mitteilung (GATTERMANN und EBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2117; C. 1916. II. 910) an, weil bei den 2-Anthrachinonaziden diese Umwandlung nicht

gelingt. Das 2-Anthrachinonazid entsteht aus dem 2-Diazosulfat beim Erwärmen mit wss. Hydrazin. In der 1-Reihe entsteht auf diesem Wege nicht das Azid, sondern gleich das Anthranil, doch konnten bei Substitutionsderivv. des 1-Aminoanthrachinons die Anthranile nicht rein erhalten werden. Dagegen erhält man 1-Anthrachinonazid und seine Substitutionsderivv. auf folgendem Wege. Bei der Einw. von Formaldehyd auf die alkal. Lsg. des Diazohydroxylamids entsteht eine unbeständige blaue Verb. II., die beim Erwärmen unter Abspaltung von Formaldehyd in das Azid III. übergeht. Während die Anthranile sich nicht ohne weiteres nitrieren ließen, lieferten die Azide glatt Nitroazide, die aber nicht isoliert, sondern in die Nitroanthranile übergeführt wurden. Das auf anderem Wege rein erhaltene 1,4-Nitroazid zeigt nicht die hoch explosiven Eigenschaften des 1,2 Nitroazids, sondern verpufft höchstens bei schnellem Erhitzen direkt über der Flamme. Anthrachinon-2-azid gab mit Acetessigester 2-Anthrachinonylmethyltriazolcarbon-säureester (IV.). Das von SCHAARSCHMIDT als Dianthranil beschriebene 1,5-Dianthraniloanthrachinon konnte auf dem neuen Wege nicht erhalten werden, weil bei dem doppelt diazotierten 1,5-Diamin nur eine Diazogruppe mit NH_4OH reagiert. Das so erhaltene einseitige Diazohydroxylamid V. lieferte mit h. Pyridin 1-Pyridylanthrachinon-5-diazohydroxylamid (VI.). Verss, in anderen Anthrachinonderivv. den Diazosulfatrest durch Pyridyl zu ersetzen, waren erfolglos. Mit anderen tertiären Aminen entstanden Arylazoanthrachinone, die besser durch Kuppeln in wss. Lsg. erhalten werden. Auch z. B. mit Acetessigester entstehen Azoverbb., aus denen Anthrachinonazopyrazolone (VII.) erhalten werden können. Die Überführung der gemischten Azoverbb. in Hydrazoverbb. gelang nicht. Die sauren Diazosulfate wurden durch Diazotieren der Amine in konz. H_2SO_4 mit NaNO_2 dargestellt; sie sind recht beständig und werden durch A. leicht zu Anthrachinon reduziert, und zwar das 1-Diazosulfat viel schneller als die 2-Verb. Schließlich wurde noch beobachtet, daß 1,4-Nitroanthrachinondiazosulfat beim Stehen in Lsg. in das schön rote p-Anthrachinonchinondiazid (VIII.) übergeht, das beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 Chinizarin liefert.

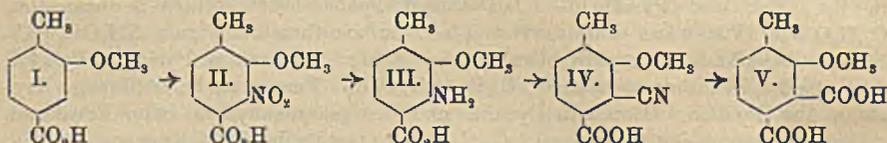


Versuche. 2-Anthrachinonazid, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ (III.), hellgelbe Nadeln aus A., F. 162° , bräunt sich am Licht. — N-2-Anthrachinonylmethyltriazolcarbon-säureäthyl-ester, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ (IV.), Rbomben aus A., F. 201° (Zers.), ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 1-Anthrachinonanthranil, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (I.). Aus trockenem 1-Diazosulfat mit A. und wss. Hydrazinsulfat beim Erhitzen. Orangeroter Nd., braune Nadeln aus Xylol, ohne bestimmten F.; gibt mit w., konz. H_2SO_4 1-Amino-4-oxyanthrachinon, mit Na_2S 1-Aminoanthrachinon. — 1-Anthrachinonazid (III.), hellgelbe Nadeln aus CH_3OH . — 1,4-Nitroanthrachinonanthranil, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3$. Aus 1-Anthrachinonazid und rauchender HNO_3 bei 0° ; beim Umkrystallisieren des entstehenden Nitroazids aus Bzl. Braune Nadeln, F. $244-245^\circ$ (Zers.), sl. in Pyridin, gibt mit konz. H_2SO_4 und etwas Borsäure bei 170° rotbraune, fluoreszierende Lsg., mit Na_2S 1,4-Diaminoanthrachinon. — 4-Nitro-1-diazohydroxylaminoanthrachinon,

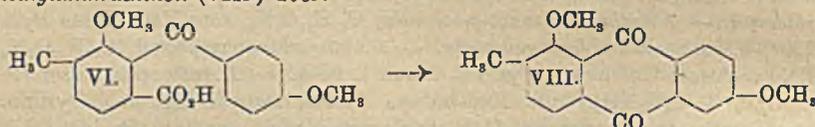
$C_{14}H_8O_5N_4$. Aus 1-Amino-4-nitroanthrachinon durch Diazotieren in konz. H_2SO_4 u. Umsetzen des Diazosulfats mit NH_2OH , HCl in k. W. Rote Rhomben mit 1 Mol. Pyridin aus Pyridin. — 4-Nitro-1-azidoanthrachinon, $C_{14}H_8O_5N_4$. Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Gelbe Nadeln, F. 245° (Zers.), verpufft bei schnellem Erhitzen. — 4-Nitroanthrachinon-1-anthranil. Aus vorstehender Verb. beim Umkrystallisieren aus Bzl. Braune Nadeln, F. 245°. — 1,4-Anthrachinonchinondiazid, $C_{14}H_8O_5N_2$ (VIII.), feuerrote Nadeln, verpufft beim Erhitzen. — 1-Diazohydroxylamino-4-chloranthrachinon, $C_{14}H_8O_5N_2Cl + C_6H_5N$. Aus 1-Amino-4-chloranthrachinon. Rote Nadeln mit 1 Mol. Pyridin aus Pyridin, violett l. in Alkali. — 1-Azido-4-chloranthrachinon, $C_{14}H_8O_5N_2Cl$. Aus vorstehender Verb. mit Essigsäureanhydrid oder Formaldehyd. Gelbe Nadeln aus CH_3OH ; geht leicht in das Anthranil über. — 2-Nitro-4-chloranthrachinon-1-anthranil, $C_{14}H_8O_4N_2Cl$. Aus vorstehender Verb. mit roter HNO_3 , gelbe Nadeln aus Eg., bei 187° Zers., ll. in Eg., Bzl. und Pyridin. — 1-Diazohydroxylaminoanthrachinon-5-diazosulfat, $C_{14}H_8O_5N_5S$ (V.). Aus diazotiertem 1,5-Diaminoanthrachinon mit NH_2OH , HCl , bronzefarbige Nadeln, verpufft beim Erhitzen heftig. Gibt mit w. Pyridin 1-Pyridyl-5-diazohydroxylaminoanthrachinon, $C_{19}H_{15}O_5N_4$ (VI.). Feuerrote, lanzettförmige Krystalle aus Pyridin. Gibt mit Pyridin und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen 1-Pyridylanthrachinon-5-anthranil, $C_{19}H_{15}O_5N_2$. Goldgelbe Plättchen aus Pyridin, F. über 300°, ll. in A., sl. in Pyridin. — 1-Anthrachinonazodimethylanilin, $C_{22}H_{17}O_3N_2$. Dunkelbraune Prismen aus Pyridin, F. 249°, ll. in Anilin und Nitrobenzol (braun), zwl. in verd. Säuren u. Eg. (violett), swl. in A. — 1-Anthrachinonazoanilin, $C_{20}H_{15}O_3N_2$, rote Nadeln aus Pyridin, F. 211° (Zers.), ll. in Anilin und Nitrobenzol. — 1-Anthrachinonazo-p-toluidin, $C_{22}H_{15}O_3N_2$, rote Nadeln aus Pyridin, F. 230°, ll. in hochsd. Lösungsmitteln. — 1-Anthrachinonazophenol, $C_{20}H_{12}O_3N_2 + C_6H_5N$, feuerrote Tafeln aus Pyridin, braun l. in A. — 1-Anthrachinonazoresorcin, $C_{20}H_{13}O_4N_2 + C_6H_5NH_2$, rote Nadeln aus Anilin, swl. in Eg. und Pyridin. — 1,5-Aminounithrachinonazoanilin, $C_{20}H_{14}O_4N_4$, rote Nadeln aus verd. Pyridin, F. 216°. — 1,5-Diazohydroxylaminoanthrachinonazodimethylanilin (im Original steht -azido-dimethylanilin. D. Ref.), $C_{22}H_{15}O_5N_6 + C_6H_5N$, dunkelrote, rechteckige Tafeln aus Pyridin, unl. in verd. Säuren, violett l. in Alkalien. — 1,5-Dimethylanilinazoanthrachinonanthranil, $C_{20}H_{16}O_5N_4$, aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, braunschwarze Rhomben aus Pyridin, F. 229° (Zers.), unl. in Alkalien, permanganatfarben l. in verd. Säuren. — 1-Anthrachinonazo-2-naphthol, $C_{24}H_{14}O_5N_2$, feuerrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 290°, tiefblau l. in konz. H_2SO_4 . — 1,5-Anthrachinonbisazoanilin, $C_{26}H_{18}O_5N_6$, rote Rhomben aus Nitrobenzol, verpufft bei 251°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. — 1,5-Anthrachinonbisazo-p-toluidin, $C_{28}H_{22}O_5N_6$, dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 246° (Zers.), swl. in Pyridin. — 2-Anthrachinonazodimethylanilin, $C_{22}H_{17}O_3N_2$, schwarze Nadeln aus Pyridin, F. unscharf, violett l. in verd. Säuren u. Eg. — 2-Anthrachinonazoanilin, $C_{20}H_{15}O_3N_2$, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol. — 2-Anthrachinonazo-p-toluidin, $C_{22}H_{15}O_3N_2$, rote Rhomben aus Nitrobenzol, F. 227° (Zers.), die Leg. in Pyridin wird durch Alkali olivgrün. — 2-Anthrachinonazophenol, $C_{20}H_{12}O_3N_2 + C_6H_5N$. Hellrote Nadeln aus Pyridin. — 2-Anthrachinonazo-2-naphthol, $C_{24}H_{14}O_5N_2$, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 250°, ll. in Anilin und Nitrobenzol, intensiv blau l. in konz. H_2SO_4 . — 2-Anthrachinonazo-1-naphthylamin, $C_{24}H_{16}O_3N_2$, schwarze Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 290°, grün l. in konz. H_2SO_4 . — 1-Anthrachinonazoacetessigester, $C_{20}H_{16}O_5N_2$, orangegelbe Nadeln aus Eg., F. 152°, swl. in A. — 1-Anthrachinonazoacetessigesterphenylhydraton, $C_{26}H_{22}O_4N_4$, ziegelrote Nadeln aus Pyridin, F. 263°. — 1-Anthrachinonazoacetessigsäure, $C_{18}H_{12}O_5N_2$. Aus dem Ester in A. mit wss. KOH durch kurzes Erwärmen, gelbe Nadeln aus Eg., F. 251° (Zers.). — K-Salz, orangerote Nadeln. — 1-Anthrachinonazo-1,3-phenylmethyl-5-pyrazolon,

$C_{22}H_{16}O_5N_4$ (VII.). Aus vorstehender Verb. und Phenylhydrazin in sd. Eg. Rote Nadeln aus Pyridin, F. 252°. — *2-Anthrachinonazoacetessigester*, $C_{30}H_{16}O_5N_2$, citronengelbe Nadeln aus Eg., F. 221°, swl. in A. — *2-Anthrachinonazoacetessigesterphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}O_4N_4$, carmoisinrote, rhombische Krystalle aus Eg., F. 247°. — *2-Anthrachinonazoacetessigsäure*, $C_{18}H_{12}O_5N_2$, blaßgelbe Tafeln aus Eg., F. 247°, wl. in Eg. — K-Salz, grüngelb, wl. in h. W. — *2-Anthrachinonazo-1,3 phenylmethyl-5-pyrazolon*, $C_{24}H_{16}O_8N_4$ (VII.), bronzefarbige Blättchen aus Nitrobenzol, F. 268°, swl. in Eg. und Pyridin. (LIEBIGS Ann. 425. 135—61. 8/9. 1921. [19/10. 1920.] Freiburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

John Lionel Simonsen und Madyar Gopal Rau, *Synthese von 1,6-Dioxy-2-methylanthrachinon*. (Vgl. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. London 113. 766; C. 1919. I. 855.) Vf. stellen zunächst *3-Methoxy-4-methyl-o-phthalsäure* dar; vgl. folgende Formelreihe:

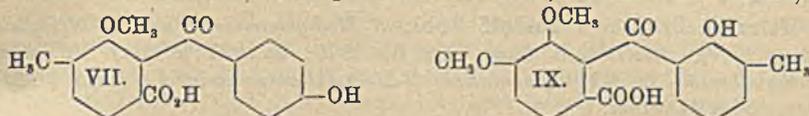


Bei der Kondensation des Anhydrids von V. mit Anisol entsteht *2,4-Dimethoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäure* (VI.) und daneben eine *Oxymethoxyssäure*, wahrscheinlich VII. VI. geht bei der Behandlung mit H_2SO_4 leicht in *1,6-Dimethoxy-2-methylanthrachinon* (VIII.) über:



Experimentelles. *2-Methoxy-p-toluylsäuremethylester*. Prismatische Nadeln. F. 51—52°. — *3-Nitro-2-methoxy-p-toluylsäure*, $C_9H_7O_5N$ (II). Mit HNO_3 (D. 1,5) und Essigsäureanhydrid bei 20—30° (15 Min.). Aus viel h. W. lange, prismatische Nadeln, F. 165—166°. Ziemlich ll. in h., viel weniger l. in k. W.; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Amid*, $C_9H_{10}O_4N_2$. Aus h. W. lange Nadeln, F. 142°. — *3-Nitro-2-methoxy-p-toluidin*. Viscoses, orangefelbes Öl. — *Acetylderivat*, $C_{10}H_{11}O_4N_2$. Aus h. W. Nadeln, F. 92—93°. — *1-Methoxy-2-methylphenanthrazenazin*, $C_{22}H_{16}ON_2$. Aus Eg. in verfilzten, gelben Nadeln, F. 187°. — *3-Amino-2-methoxy-p-toluylsäure*, $C_9H_{11}O_5N$ (III.). Aus Nitrosäure in konz. NH_4OH mit $FeSO_4$. Aus h. W. lange, prismatische Nadeln, F. 162°. Ll. in A., Essigester und Aceton, mäßig l. in h. W., nur wl. in k. W., Bzl. und PAe. — Chlorhydrat. Rhombische Tafeln, ziemlich wl. in k. W. Sulfat. Kleine Nadeln, wl. in k. W. — *Pt-Salz*. Strohhafene Nadeln, F. 220°. — *Acetylderivat*. Aus h. W. lange Nadeln, F. 191°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *2-Methoxy-3-cyan-p-toluylsäure*, $C_{10}H_9O_5N$. Aus verd. CH_3OH dünne Nadeln, F. 186°. — Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wl. in k., leichter l. in h. W. — *Ag-Salz*, $C_{10}H_9O_5N Ag$. Aus h. W. kurze, prismatische Nadeln. — *3-Methoxy-4-methyl-o-phthalsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_4$ (V.). Beim Erhitzen mit 75%ig. H_2SO_4 (3 Stdn.). Aus Toluol lange Nadeln, F. 135°. — Ll. in Eg. u. Chlf.; wl. in k., leichter l. in h. W. — *3-Methoxy-4-methyl-o-phthalsäure*, $C_{10}H_{10}O_5$. Aus h. W. kurze Prismen, die sich bei etwa 175—176° unter B. des Anhydrids zers. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chlf. Ziemlich wl. in k. W. — *Ba-Salz*. Feine Nadeln, ziemlich wl. in h. W. — *Ag-Salz*, $C_{10}H_8O_5 Ag_2$. Kleine Prismen. — *Imid*, $C_{10}H_8O_5N$. Aus verd. CH_3OH kleine Nadeln, F. 228°. Swl. in W., Ä., Bzl. und PAe., ll. in

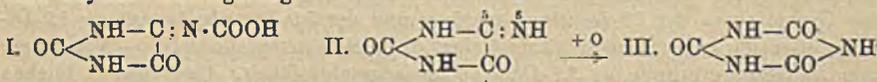
Chlf. und Eg. — 4'-Oxy-2-methoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäure. $C_{15}H_{11}O_4$. OCH_3 (VII). Anhydrid und Anisol mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbad erhitzt (3 Stdn.). Aus verd. CH_3OH sternförmig angeordnete Nadeln, F. 218°. Swl. in W., Toluol, Chlf., leichter l. in CH_3OH , Aceton u. Eg. — 2,4'-Dimethoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäuremethylester (VI.). In methylalkoh. KOH mit CH_3J 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus CH_3OH prismatische Nadeln, F. 162°. Unl. in W., nur



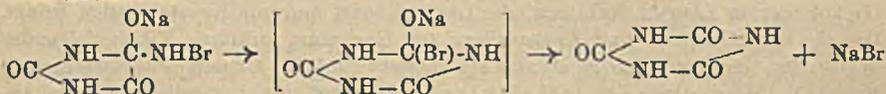
wl. in k. CH_3OH ; ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — 2,4'-Dimethoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäure, $C_{15}H_{10}O_5(OCH_3)_2$. Aus verd. Essigsäure kleine Nadeln, F. 205–206°. — Ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, swl. in h. W. — 1,6-Dimethoxy-2-methylanthrachinon, $C_{17}H_{14}O_4$ (VIII.). Das Gemisch von 1 g Säure, 4 ccm H_2SO_4 u. 0,5 g P_2O_5 wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 140–150° erhitzt. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 182°. In H_2SO_4 mit tieferer Farbe l. — 1,6-Dioxy-2-methylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_4$. Aus der alkal. Mutterlauge der Dimethoxyverb. Über die Acetylverb. — $C_{15}H_{14}O_5$; aus Eg. oder A. schwefelgelbe Nadeln, F. 212° — gereinigt. Aus Eg. — ziemlich wl. — braune Nadeln, F. 281°. — In Alkali u. auch in H_2SO_4 mit roter Farbe l. — 2,4'-Dimethoxy-3-methylbenzophenon. Aus 2-Methoxy-m-toluychlorid und Anisol. Ölig. — 3,4'-Dimethoxy-4-methylbenzophenon, $C_{16}H_{12}O_3$. Aus CH_3OH in Prismen, F. 77–78°. — 2'-Oxy-2,3-dimethoxy-3'-methylbenzophenon-6-carbonsäure, $C_{17}H_{16}O_6$ (IX). F. 251–252°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1339–48. August [6/7.] 1921. Dehra Dun, Forest Research Institute.)

SONN.

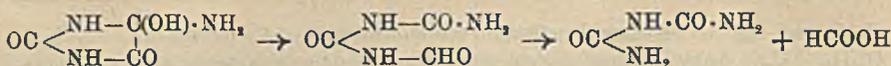
Heinrich Biltz und Rudolf Robl, *Aufklärung einiger Umsetzungen der Oxonsäure und des Allantoxaidins*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1967. 1978; C. 1921. I. 279. 282.) Oxonsäure (I.) und Allantoxaidin (II.) lassen sich in schwefelsaurer Lsg. mit $KMnO_4$ quantitativ zu Cyanursäure oxydieren. Vff. sehen darin eine Oxydationsumlagerung:



Allantoxaidin lagert leicht $NaClO$ an (Formel III.); mit Essigsäure wird 5-Oxy-5-bromaminohydantoin gebildet. Dieses Hydantoin ebenso wie sein Na-Salz erleidet eine Art HOFMANNschen Abbau, und zwar langsam bei Zimmertemp., schneller beim Erwärmen:

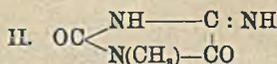
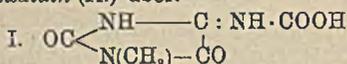


Na-Salz des 5-Oxy-5-bromaminohydantoin, $C_5H_5O_3N_3BrNa$. Zu einer Lsg. von 1 g Allantoxaidin in 20 ccm 2-n. $NaOH$ wurde unter Eiskühlung 1 ccm Br gepfropft. Nadelchen. — 5-Oxy-5-bromaminohydantoin, $C_5H_5O_3N_3Br$. Mit Essigsäure. Schlecht ausgebildete Kryställchen, bei etwa 143° (k. Th.). Schm. und Zers. — Beim Erwärmen des Na-Salzes auf 120° (2 Stdn.) oder des freien Hydantoin im Wasserdampftrockenschrank (2 Stdn.) bildet sich Cyanursäure. — Erwärmt man die wss. Lsg. des Hydantoin langsam und kocht schließlich, so entsteht ein Gemisch von Cyanursäure und Biuret. — Den Übergang von Allantoxaidin in Biuret erklären Vff. in der Weise, daß das Molekül Krystallwasser sich anlagert unter B. von 5-Oxy-5-aminohydantoin, das dann aufgespalten wird:



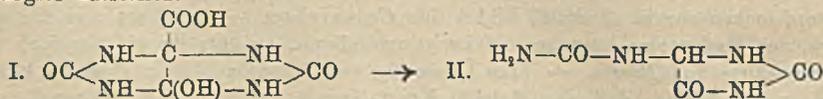
Diese Auffassung findet eine Begründung in der Beobachtung, daß die B. von Biuret ausbleibt, wenn in der Lsg. überschüssiges Hypobromit vorhanden ist und dadurch ein Freiwerden von Allantoxaidin verhindert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2441—48. 15/10. [13/7.] 1921. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Heinrich Biltz und Rudolf Robl, *3-Methyloxonsäure und 3-Methylallantoxaidin*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1975; C. 1921. I. 282.) Vff. führten *3-Methylallantoin* in *3-Methyloxonsäure* (*3-Methylallantoxonsäure*) (I.) und *3-Methylallantoxaidin* (II.) über.



Versuche. *3-Methylallantoin*. Aus Allantoin mit Methylsulfat. — *K-Salz* der *3-Methyloxonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{K}$. Durch Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. Aus der 10-fachen Menge w. W. schmale, dachförmig endigende Blättchen. — *3-Methyloxonsäure* (*3-Methylallantoxonsäure*), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3$ (I.). Mit 2-n. HCl. Undeutliche, kurze Kryställchen, F. 222° (k. Th.) ohne erkennbare Zers. — *3-Methylallantoxaidin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$. 2 g Methyloxonsäure wurden mit 10 ccm W. erwärmt. Gestreckte Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung. Aus A. krystallisiert, F. 226°. — *Dimethylallantoxaidin*. Aus Methylallantoxaidin mit CH_3N_3 . Aus Essigester Krystallnadelchen, F. 164° (k. Th.). Identisch mit dem Methylierungsprod. des Allantoxaidins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2448—51. 15/10. [13/7.] 1921. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Heinrich Biltz und Fritz Max, *Allantoin und seine Methyl derivative*. 1,6- u. 1,8-Dimethylallantoin können mit CH_3N_3 zu 1,3,6- u. 1,3,8-Dimethylallantoin methyliert werden. — Durch Aufspaltung von 1,7-Dimethyl-spiro-dihydantoin gelangte man zu 1,8-Dimethylallantoin. — Die Glykoläther einiger methylierter Harnsäuren gehen beim Kochen ihrer wss. Lsgg. in Methylallantoin über, während andere unverändert bleiben oder zu Halbäthern verseift werden; der Glykoldimethyläther der Harnsäure selbst liefert Allantoin. Das 1,3-Dimethylallantoin bildet sich aus den Glykoläthern der 1,3-Dimethylharnsäure und der 7,9-Dimethylharnsäure; 1,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther liefert das 3,8-Dimethylallantoin. — Verseifung zum Halbäther erfuhren die 3,7-Dimethylharnsäureglykoläther. Unverändert blieben die Glykoläther der 3,9-Dimethylharnsäure, der 1,3,7-Trimethylharnsäure und der Tetramethylharnsäure. Die Harnsäureglykole erlitten Kaffolidabbau: aus 3,7-Dimethylharnsäureglykol entstand 1-Methyl-5-oxihydantoylamid. — Die Umwandlung der Harnsäureglykoläther in Allantoin kann beschleunigt werden, wenn man die Glykoläther in Laugen aufnimmt, die Lsg. ansäuert und zur Krystallisation bringt. Die B. von Allantoin und Uroxonsäure aus Harnsäure erklären Vff. in folgender Weise: bei der Oxydation in alkal. Lsg. entsteht zunächst *Oxyacetylendiureincarbon-säure* (I.). Wird diese Lsg. stark alkal. eingengt, so krystallisiert beim Abkühlen *uroxansäures K*, das einfach durch hydrolytische Aufspaltung entsteht. Beim Ansäuern (am besten mit Essigsäure) setzt Aufspaltung und Austauschumlagerung zum Allantoin (II.) ein. — Die schon bekannten, ebenso wie die neu gefundenen Tatsachen lassen sich ohne Ausnahme mit der GRIMAUx'schen Formel (II.) zwanglos darstellen.



Versuche. *3-Methylallantoin*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_3$, H_2O . Durch 4-stdg. Kochen einer

wss. Lsg. von 7-Methylharnsäureglykoldimethyläther oder von 1-Methylharnsäureglykoldimethyläther. Vierseitige Prismen mit schräger, fast rechteckig angesetzter Endfläche; öfters waren die Krystalle auch flach ausgebildet; gelegentlich war eine zweite schräge Endfläche vorhanden. F. 220—222° (k. Th.) unter schwachem Aufschäumen zu einer gelblichgrünlichen Schmelze. — *3-Äthylallantoin*, $C_8H_{11}O_3N_4$. Aus 7-Äthylharnsäureglykoldimethyläther. Aus CH_3OH lange, feine Prismen mit dachförmiger Endigung. F. 189—190° (k. Th.) unter schwachem Aufschäumen zu einer gelblichen Schmelze. Sl. in W., weniger in A. u. CH_3OH (Löslichkeit etwa 2—3) u. Eg.; swl. oder überhaupt nicht in Aceton, Bzl., Essigester, Chlf., Ä., PAe. — *1,3-Dimethylallantoin*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Aus 1,3- oder besser 7,9-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther. Aus A. vierseitige Prismen; aus W. flache, vierseitige Doppelpyramiden mit abgestumpften Spitzen. F. 214° (k. Th.) zu klarer Schmelze; einige Grade vorher begann leichtes Sintern. Sehr reichlich l. in W.; weniger in A. (Löslichkeit etwa 3), CH_3OH , Eg.; swl. in Aceton, PAc., kaum l. in Bzl., Chlf., Ä. Die wss. Lsg. neigt zur Übersättigung. — *3,8-Dimethylallantoin*, $C_8H_{10}O_3N_4$. Aus 1,7-Dimethylharnsäureglykoldimethyläther. Aus W. derbe Prismen mit dachförmigem Ende. F. 222—223° (k. Th.) unter Gelbfärbung und schwachem Aufschäumen. — *1-Methyl-5-oxyhydantoylamid*, $C_6H_7O_4N_3$. Aus A. derbe, meist sechseckige Tafeln, F. 203—204° (k. Th.) unter Aufschäumen und schwacher Gelbfärbung. — *1,8-Dimethylallantoin*, $C_8H_{10}O_3N_4$. 2 g 1,7-Dimethylspirohydantoin in 20 ccm h. W. wurde mit 6 g basischer Pb-Acetatlg. 2 Stdn. im lebhaft sd. Wasserbad erhitzt. Aus W. derbe Krystalle von sechseckigem Umriß. F. 220—223° (k. Th.) unter Entw. von Blasen u. Gelbfärbung. Gut l. in W., weniger in Eg., kaum oder gar nicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — *1,3,8-Trimethylallantoin*, $C_7H_{11}O_3N_4$. Aus 1,8-Dimethylallantoin und CH_3N_3 . Aus Essigester schmale, flache Prismen, F. 152° (k. Th.); Sintern von 149° ab. — Eine alkal. Lsg. (3 Mol. KOH) in 250 ccm W. von 20 g Harnsäure wurde bei Zimmertemp. durch zweimonatliches Durchleiten von Luft oxydiert. Es schied sich nach dem Ansäuern mit CH_3COOH in einigen Stdn. 3,7 g oxonsaures K, in 2 Tagen hierauf 4,6 g Allantoin aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2451—76 15/10. [13/7.] 1921. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Heinrich Biltz und Fritz Max, *Über die Haltbarkeit von Harnsäureglykoldimethyläther*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2451; vorst. Ref.) Unter bestimmten Bedingungen erleidet Harnsäureglykoldimethyläther schon bei kurzem Aufbewahren eine Umsetzung zu 5-Methoxypseudoharnsäure, die sich äußerlich kaum bemerkbar macht. Dieser Übergang wird vor allem durch HCl begünstigt. — Die 5-Methoxypseudoharnsäure schließt schon beim Kochen ihrer wss. Lsg. leicht zum Harnsäureglykoldimethyläther zusammen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2477—79. 15/10. [13/7.] 1921. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

F. Henrich, *Über einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazolderivaten*. Veranlaßt durch die Unters. von SKRAUP (LIEBIGS Ann. 419. 1; C. 1919. III. 850), der fand, daß eine Anzahl Benzoxazolderivv. anfangs Fluorescenz zeigten, sie aber bei öfterem Umkrystallisieren in Ggw. von Tierkohle verloren, wurde das 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4-toluoxazol I., das in Lsg. grüne Fluorescenz besaß (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1104; C. 97. II. 28) sorgfältigst gereinigt, behielt aber die Fluorescenz unvermindert bei. Um Gesetzmäßigkeiten zwischen Entstehen und Verschwinden von Fluorescenz bei Oxazolderivv. zu ermitteln, wurde eine große Anzahl hergestellt. Die Unters. beziehen sich zunächst auf das Auftreten einer durch das unbewaffnete Auge direkt sichtbaren Fluorescenz. Zu unterscheiden ist zwischen dem Auftreten in Lsgg. von wss. Alkali und organischen Mitteln, besonders A. und Lsgg. in konz. H_2SO_4 , in der es am leichtesten zu beobachten. Bedingung für Fluorescenz in Derivv. des Benzoxazols II. ist Ersatz der μ -Stellung durch einen aromatischen Rest. Verb. wie III.

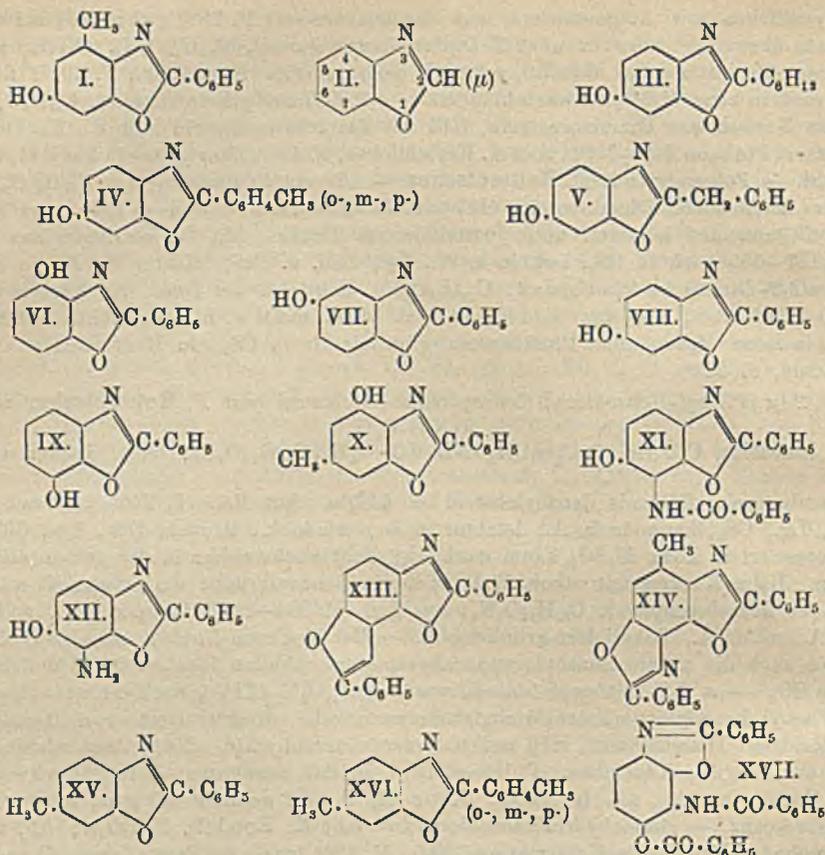
und solche mit H, CH₃ oder einem anderen aliphatischen Rest in μ -Stellung fluorescieren nicht. Von den Isomeren IV. und V. fluorescieren die 3 Isomeren gemäß IV. intensiv, V. nicht, auch nicht das Homologe mit Methyl in 4-Stellung. Zweitens ist für das Auftreten von sichtbarer Fluorescenz in verstärktem Maße Ersatz der 6-Stellung durch eine am besten salzbildende Gruppe wie OH erforderlich. Von den Verbb. VI.—IX. zeigte nur VIII. in alkal. Lsg. Fluorescenz, ebenso wie sein $\frac{1}{2}$ Methylderiv. I., dagegen nicht das Isomere X. Bei Ersatz des H der Hydroxylgruppe in den 6 Oxy- μ arylsubstituierten Benzoxazolen durch CH₃ oder C₂H₅ findet man Abschwächung der Fluorescenz in konz. H₂SO₄ u. A.: beim Ersatz des H durch Säurereste erfolgt eine weitere Verminderung. Zum Verschwinden kommt sie meist durch weitere Substitution der 4-, 5- und 7-Stellen im anellierten Kern. Auch XI. u. XII. fluorescieren in alkal. Lsg. nicht mehr. Im Hinblick auf die Theorie von RICHARD MEYER über den Zusammenhang von Fluorescenz und chemischer Konst. (Ztschr. f. physik. Ch. 24. 468; C. 98. I. 5) wurden auch die Verbb. XIII. u. XIV. mit 2 Oxazolringen geprüft; sie fluorescieren in konz. H₂SO₄ fast gar nicht. Darin zeigen merkwürdigerweise die Verbb. XV. u. XVI. Fluorescenz, in denen die 6-Stellung im anellierten Kern durch CH₃ ersetzt ist. — Mit G. Opfermann. — *2-Methyl-4-acetoxymethylbenzoxazol*, C₁₀H₉O₂N, beim Kochen von Aminoresorcin, HCl mit Essigsäureanhydrid 2 Stdn., dann Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids und ca. 10 Min. Erhitzen zur Orthokondensation. Bei Dest. erstarrendes Öl. Aus Gasolin derbe Kryställchen F. 68°, all. in Ä., ll. Bzl., ziemlich A. u. Eg., swl. Lg. Die Lsgg. in organischen Mitteln und konz. H₂SO₄ fluorescieren nicht, auch nicht die alkal. Lsg. beim Verseifen mit KOH. — *2-Phenyl-4-benzoyloxybenzoxazol*, C₂₀H₁₅O₂N, beim Kochen von Aminoresorcin, HCl mit Benzoylchlorid 3 Stdn. Abdestillieren von überschüssigem Säurechlorid, kurze Zeit zur Kondensation unter Rückfluß kochen, dann Dest. Über 250° Sd. mit Soda zerrieben. Aus Bzl. + Lg. zu Würzchen vereinigte Nadelchen, F. 143—44°, vorher Sintern; ll. in Ä., Eg., CS₂, zl. Bzl. u. A., wl. Lg.; gibt beim Verseifen mit alkoh. Kali *2-Phenyl-4-oxybenzoxazol* (VI.) (HENRICH u. OPFERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3111; C. 1904. II. 994) ll. in k. A., Ä. u. Eg., so gut wie unl. in W. Fluoresciert nicht in Lsg. Na-Salz wl. — *2-Benzyl-4-oxybenzoxazol*, C₁₄H₁₁O₂N, beim Kochen von o-Aminoresorcin, HCl mit Phenylessigsäurechlorid unter Rückfluß, Dest., Kondensation des Rückstandes und Fraktionieren. Fraktion über 300° mit Sodalsg. verrieben, mit alkoh. Kali verseift, mit CO₂ gefüllt, grauer Nd. aus Bzl. F. 185°. Ll. in A., Ä., Eg., Chlf., wl. in k. Bzl. Verd. NaOH löst k. allmählich, in der Wärme wl. Na-Salz. Keine Fluorescenz in Lsg. — *2-Benzyl-6-oxybenzoxazol*, C₁₄H₁₁O₂N, beim Kochen von a. — Aminoresorcin und Phenylessigsäurechlorid unter Rückfluß, Abdestillieren des niedrig sd., Kondensation, Dest. und Verseifen des Destillates mit alkoh. Kali. Aus Bzl. + Gasolin, dann Bzl. Würzchen, F. 154°, ll. in A., Ä., Eg. Fluoresciert in alkal. Lsg. nicht.* — *o-Tolyl-6-oxybenzoxazol*, C₁₄H₁₁O₂N, (IV.), aus a-Aminoresorcin und o-Tolylsäurechlorid, wie vorher. Über 360° Sd. gab mit alkoh. Kali stark grünlich fluorescierende Lsg. Mit CO₂ gefüllt. Aus Gasolin + Bzl. F. 135°. In Ä. momentan, in A. zl. in Eg. allmählich l., kaum in Gasolin, wl. in k. Bzl. Die Lsg. in Alkali fluoresciert stark grünlich. *2-p-Tolyl-6-oxybenzoxazol*, C₁₄H₁₁O₂N, (IV.), aus salzsaurem Aminoresorcin und p-Tolylsäurechlorid. Aus Bzl. F. 236,5°. L. w. in A., Eg., Chlf., kaum PAe. Die Lsg. in Alkali fluoresciert grün. — *2-Benzyl-4-methyl-6-oxybenzoxazol*, C₁₅H₁₂O₂N, aus Aminoresorcin, HCl und Phenylessigsäurechlorid. Mit alkoh. Kali verseift, beim Zuleiten von CO₂ zäher, rötlicher Nd., nochmals in KOH gel., mit Tierkohle behandelt und mit CO₂ gefällt. Aus Bzl. F. 149°. L. in Ä., Chlf., Eg. kaum Gasolin. Fluoresciert in verd. KOH nicht. — Gemeinsam mit K. Roedel. — *Kondensationsprod.* XVII. aus Diaminoresorcin, HCl und Benzoylchlorid beim Kochen mehrere Stdn.

Kryställchen mit A. gewaschen, aus Benzoesäureester F. 283° swl.; geht bei der Dest. über 300° über in a. 2,2'-Diphenylbenzodioxazol, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, (XIII), aus Benzoesäureester oder Gasolin schwach gelb gefärbte Kryställchen F. 192°; fluoresciert in konz. H_2SO_4 schwach bläulich. — a-2,2'-Dimethylbenzodioxazol, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, beim Kochen von Diaminoresorcin, HCl mit Essigsäureanhydrid 5 Stdn. Bei Dest. erstarrt Fraktion 240—310°. Aus A. Kryställchen, F. 192° fluoresciert in konz. H_2SO_4 nicht. — Folgendes mit F. Roßteutscher. — Hexaacetyldiaminoresorcin, $C_{18}H_{12}O_8N_2$, beim Kochen von Diaminoresorcin, HCl mit Essigsäureanhydrid 4—5 Stdn. und Abdestillieren des letzteren unter vermindertem Druck. Mit W. zerrieben aus A. F. 137—138°; wl. in CS_2 , swl. in k. W., Lg., Chlf. u. Bzl., leichter h., all. in Eg. — a-2,2'-Dimethyl-4-toluidioxazol, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, geht bei der Dest. des Acetats bei 260—295° über, aus Lg. F. 140—141° ll. schon meist k. in organischen Mitteln. Ll. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz: gibt mit Br in CS_2 ein Br-Deriv., aus A. Nadeln, F. 233°.

2-(μ) Phenyl-(benzoyloxy)-(benzoylamino)-toluoxazol (mit F. Roßteutscher und

N. Matulka, $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C_6H(CH_3) \begin{array}{c} \diagup O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$, beim Kochen von

Diaminoresorcin, HCl mit Benzoylchlorid ca. 4 Stdn. Aus Bzl. F. 246—247°, wl. in Ä., Lg., CS_2 , kaum in k. A., leichter in w., wl. in k., ll. in h. Bzl., Eg., Chlf.; fluoresciert in konz. H_2SO_4 kaum merklich; nicht nachweisbar in der gelben alk. Lsg. Beim Kochen mit alkoh. Kali wird die Benzoylgruppe am O verseift unter B. der Monobenzoylverb. $C_{21}H_{16}O_5N_2$, aus Lg. F. 234—235°, ll. in k. Bzl., mäßig in A., wl. in Ä. Alkali löst grünlichgelb. — Bei längerem Kochen mit alkoh. Kali wird auch die zweite Benzoylgruppe abgespalten. Braune Flocken beim Einleiten von CO_2 . — a. 2,2'-Diphenyl-4-toluidioxazol, $C_{21}H_{14}O_2N_2$ (XIV), bei Dest. von obigen 2-Phenyl-(benzoyloxy)-(benzoylamino)-toluoxazol oder direkter Dest. von Benzoylchlorid mit Diaminoresorcin, HCl neben Benzoesäureanhydrid. Nach Auskochen mit A. aus A. gelbe Nadelchen. F. 189—190°, l. in Bzl. momentan, ll. in Ä., schwerer in Gasolin und A., unl. in NaOH. Konz. H_2SO_4 löst gelblich mit ganz schwacher Fluorescenz. — Aminohydrochinonchlorhydrat (mit K. Roedel), $C_6H_7O_2N$, HCl, aus Nitrohydrochinon, rote Krystalle aus Bzl. F. 129° (nach K. ELBS, Journ. f. prakt. Ch. 48. 179; C. 93. II. 578) bei Red. mit Sn u. konz. HCl. Sn mit H_2S entfernt. Aus konz. HCl rechteckige Krystalle. In NaOH gelbbraun l., durch Oxydation bald dunkle Färbung. Säure fällt braune Flocken. $FeCl_3$ -Bichromat geben rote Lsgg., beim Überschuss brauner Nd. — μ -Phenyl-5 (benzoyloxy)-benzoxazol, $C_{20}H_{15}O_3N$, aus Aminohydrochinon, HCl mit Benzoylchlorid beim Kochen, dann Dest. Aus A. Krystalle. F. 154,5°, ll. in Bzl., Chlf., mäßig in k. Eg., in w. leichter, wl. in A., in k. Gasolin wl., in w. l. Ganz schwache Fluorescenz in konz. H_2SO_4 ; wird beim Kochen mit alkoh. Kali verseift zu μ -Phenyl-5-oxbenzoxazol, $C_{13}H_9O_2N$, aus Gasolin oder A. Nadeln, F. 175°. Ll. in A., Eg., Bzl., Chlf., fluoresciert in konz. H_2SO_4 ganz schwach bläulich. — 3-Aminobrenzcatechinchlorhydrat, $C_6H_7O_2N$, HCl (mit W. Wunder), bei Red. von Nitrobrenzcatechin mit Sn u. HCl. Wss. Lsg. gab mit $FeCl_3$ dunkelgrüne, mit Natriumhypochlorit und HCl eine blasse, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 braungelbe Färbung. Gibt beim Kochen mit Benzoylchlorid Benzoesäureanhydrid und Benzoylderiv. des 2-Phenyl-7-oxbenzoxazols. Aus letzterem mit alkoh. Kali B. von 2-Phenyl-7-oxbenzoxazol, $C_{13}H_9O_2N$ (IX), aus Bzl. oder verd. A. Nadelchen. F. 191—192°, ca. 185° Sintern; ll., resp. all. in A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., Gasolin, unl. in Sodalg., l. in NaOH farblos ohne Fluorescenz; ganz geringe in konz. H_2SO_4 . — o-Amino-m-kresol. Chlorhydrat (mit N. Matulka), C_7H_7ON , HCl, aus Nitro-m-kresol mit Sn und HCl, Sn mit H_2S entfernt, Nadeln, aus konz. HCl, F. 215°, Dunkelfärbung gegen 200°; ll. in W. und A. Wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$



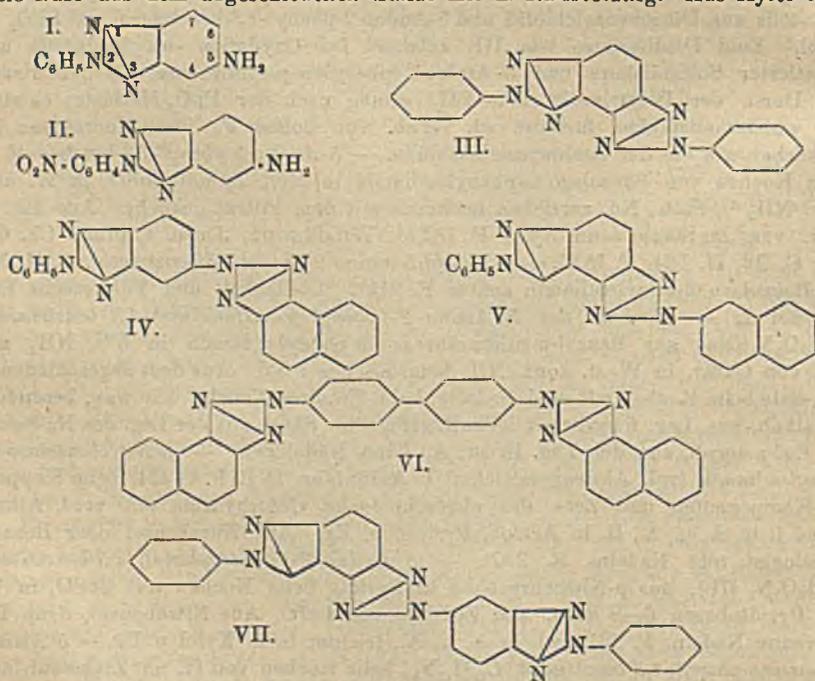
eine rote, mit $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolettblaue Färbung. Mit Chlorkalklsg. in verd. HCl erst gelbe, bei Mehrzusatz rote Färbung, bei weiterem gelbe Flocken. (Freie Base vgl. v. AUWERS, BORSCHKE, WELLES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1314; C. 1921. III. 414.) — μ -Phenyl-6-toluoaxazol, $C_{14}H_{11}ON$ (XV.), beim Kochen des *o*-Amino-*m*-kresol, HCl mit Benzoylchlorid und Dest. Aus verd. A. Nadeln, F. 92,5°; ll. in A., Chlf., Bzl., CS_2 , Lg., Eg. und Essigäther; fluoresciert stark in konz. H_2SO_4 . — μ -*o*-Tolyl-6-methylbenzoxazol, $C_{18}H_{15}ON$ (XVI.), beim Kochen von *o*-Amino-*m*-kresol, HCl und *o*-Toluylsäurechlorid 10 Stdn. und Dest. Aus 96% A. mit Tierkohle Nadeln, F. 94—95°, von schwachem Geruch; ll. in Bzl., Gasolin und Lg., wl. in A., fluoresciert in konz. H_2SO_4 blauviolett, nicht in A. — μ -*m*-Tolyl-6-methylbenzoxazol, $C_{18}H_{15}ON$, beim Erwärmen von *o*-Amino-*m*-kresol mit *m*-Toluylsäurechlorid anfangs gelinde, dann stärker unter Rückfluß und Dest. Mit Soda behandelt, dann aus verd. A. in Ggw. von Tierkohle Nadeln, F. 87°, ll. in A. und Bzl., wl. in k. Gasolin und PAe., h. leichter; fluoresciert in konz. H_2SO_4 blau, in A. nicht. — μ -*p*-Tolyl-6-methylbenzoxazol, $C_{18}H_{15}ON$, Fraktion 330° mit Soda behandelt, aus verd. A., F. 117—118°, ll. in den gewöhnlichen Mitteln. L. in konz. H_2SO_4 , gelblich mit bläulicher Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2492—2511. 15/10. [12/8.] 1921. Erlangen, Chem. Lab. d. Univ.)

BENARY.

Maximilian P. Schmidt und Alfred Hagenböcker, Zur Kenntnis der Pseudoazimide. (I. Mitteilung.) Bei den Farbstoffen der Chrysoidinreihe versagen die

üblichen Methoden zur Darst. von Pseudoazimiden (vgl. K. ÖHLER, D. R. P. 107498; C. 1900. I. 888; Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 273443; C. 1914. I. 1718). Es gelingt bei Verwendung von Kupferoxydammoniakalsalzen als Oxydationsmittel Aminopseudoazimide zu erhalten (vgl. Patentann. K. 60493 IV/12p KALLE & Co., Biebrich). So gibt Benzolazo-m-phenylendiamin das 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazol I. (vgl. WILLGERODT, Journ. f. prakt. Ch. 55. 390; C. 97. II. 294). Entsprechende Pseudoazimide wurden aus Benzol-p-sulfonsäure-azo-m-phenylendiamin und Benzolazo-m-toluylendiamin (Chrysoidin-R) gewonnen. Diese einfachen Verb. sind farblos, mit lebhafter Fluorescenz l. und diazotierbar: mit Diazoverbb. geben sie Farbstoffe. Bei der Ähnlichkeit des 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazols mit dem β -Naphthylamin (ZINKE u. SCHARF, LIEBIGS Ann. 370. 297; C. 1910. I. 662) wird für diese Kuppelung in 4-Stellung angenommen. Bei der Oxydation von Amino o-aminoazofarbstoffen mit Kupferoxydammoniak verbrauchte 1 Mol. Farbstoff 4 Mol. Oxydationsmittel statt theoretisch 2. Wahrscheinlich treten zunächst die Aminogruppen mit dem Cu-Salz in Rk.; denn alkalilösliche o-Aminoazofarbstoffe mit nur den Triazolring bildender Aminogruppe ließen sich mit der theoretischen Menge Cu-Salzes oxydieren. Es genügt $\frac{1}{4}$ der theoretischen Menge, wenn man in Ggw. von NH_3 Luft durch das Rk.-Gemisch bläst. p-Nitrobenzolazo-m-phenylendiamin widersetzte sich der Oxydation auch beim Erhitzen unter Druck und in Ggw. von A., wohl weil wl. in W. u. A. — p-Nitrochrysoidin ließ sich in Pyridinlsg. zu II. oxydieren, das zum Diamin reduzierbar. Beide NH_2 -Gruppen sind darin l. diazotierbar, die Tetrazoverb. kuppelt mit Azokomponenten zu direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen. Die Darst. von III. gelang durch Oxydation des Farbstoffs aus Diazobenzolchlorid und 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazol mit PbO_2 in Xylol. Eine Disulfosäure von III. entstand bei Oxydation des Farbstoffs aus diazotierter Sulfanilsäure und 5-Amino-2-(phenyl-p-sulfonsäure)-1,3-benztriazol. Die Darst. der Polytriazole IV.—VII. gelang nach der PbO_2 -Methode; es sind sehr widerstandsfähige, farblose wl. Verb. von hohem F., ihre Fluorescenz ist schwächer wie die der Aminopseudoazimide. — 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazol I., beim Kochen von Benzolazo-m-phenylendiamin in 50% A. mit CuSO_4 in W. und konz. NH_3 $\frac{1}{2}$ Stde., Nd. zerrieben nochmals mit dem Filtrat gekocht. Aus Eg. in Ggw. von Zn Staub dann Xylol F. 182,5° (WILGERODT, Journ. f. prakt. Ch. 46. 130; C. 92. II. 524, F. 183°). — 6-Methyl-5-amino-2-phenyl-1,3-benztriazol, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4$, aus Benzolazo-m-toluylendiamin analog F. 215°. Löslichkeit und Fluorescenz fast wie bei I. — Na-Salz des 5-Amino-2-(phenyl-p-sulfonsäure)-1,3-benztriazols, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_4\text{SNa}$, aus Benzol-p-sulfonsäureazo-m-phenylendiamin in 5% NH_3 mit Lsg. von CuSO_4 in W. u. konz. NH_3 beim Kochen 1 Std. Aus dem abgeschiedenen NH_4 -Salz beim Kochen mit verd. Sodalslg. beim Erkalten Nadeln. Die wss., besonders die alkoh.-wss. Lsg. fluoresciert lebhaft gelbgrün. Säure aus der Lsg. des Na-Salzes mit Eg. amorph, aus der Lsg. in sd. A. feine Nadelchen. — p-Nitrobenzolazo-m-phenylendiamin (vgl. Aktiengesellschaft f. Anilinfabr. D. R. P. 64434) beim Kuppeln der Komponenten und Zers. des abgeschiedenen Chlorhydrats mit verd. Alkali. Kaum l. in A. u. Ä., ll. in Aceton, Pyridin u. Eg. Aus Nitrobenzol oder Benzolhomologen rote Nadeln, F. 230°. — 5-Amino-2-(p-nitrophenyl)-1,3-benztriazol, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$ (II.), aus p-Nitrochrysoidin in Pyridin beim Kochen mit CuSO_4 in W. und Pyridinbasen 6—8 Stdn. und Zuleiten von Luft. Aus Nitrobenzol, dann Eg. rotbraune Nadeln, F. 331°, wl. in A. u. Ä., leichter ln h. Xylol u. Eg. — 5-Amino-2-(p-amino-phenyl)-1,3-benztriazol, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5$, beim Kochen von II. mit Zinkstaub und Eg. bis zur Entfärbung und Verdünnen mit W. F. 194°; ll. in A. mit grünelber Fluorescenz, mit blauvioletter wl. in Ä. und cyclischen KW-stoffen, wl. auch in W., in verd. HCl ohne Fluorescenz l., mit konz. Abscheidung des Chlorhydrats. Sulfat wl. — 5-Acetylamino-2-(p-acetylaminophenyl)-1,3-benztriazol, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_5$, beim

Kochen mit Essigsäureanhydrid. Wl. in Ä., Bzl. und Homologen, Chlf. u. W., ll. in A., auch in wss.; fluoresciert schwächer als die bisherigen Aminopseudoazimide. — *4-Benzolazo-5-amino-2-phenyl-1,3-benzotriazol*, $C_{18}H_{14}N_6$, aus I. in A. mit konz. Diazobenzolchloridlsg. unter 5° in Ggw. von Na Acetat. B. des in A. ll., in W. wl. Chlorhydrats. Freie Base bei Zugabe von Alkali zur alkoh. Lsg. Aus A. gelbrote Nadeln. F. 112° , unl. in W., wl. in verd. A. u. Ä., ll. in Chlf., Bzl., Eg. — *2,5-Diphenyl-1,3,4,6-benzbitriazol*, $C_{18}H_{14}N_6$ (III.), beim Kochen der vorigen Verb. mit PbO_2 und Xylol, Filtrieren, Abdestillieren, Waschen mit k. Eg. Lösen in sd. Eg. und Zerstören geringer Farbstoffreste mit Zinkstaub. Viereckige, silberglänzende Tafeln oder Nadelbüschel, F. 221° , wl. in A. u. Ä., gut in h. Pyridin, Eg. u. aromatischen KW-stoffen, fluoresciert in Lsg. schwach. — *Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und 5-Amino-2-(phenyl-p-sulfonsäure)-1,3-benzotriazol*, Na-Salz, $C_{18}H_{11}O_6N_6S_2Na_3$, aus den Komponenten in W. Schwach alkal. Lsg. mit NaCl ausgesalzen; in h. W. sl., daraus beim Erkalten gallertartig. Derbe Nadeln beim Gießen der h. wss. Lsg. in sd. A. — Na-Salz des *2,5-(Phenyl-p-sulfonsäure)-1,3,4,6-benzbitriazols*, beim kurzen Kochen des Farbstoffs mit der NH_3 -Lsg. von Cupriammoniumsulfat, Aufnehmen des Cu-Salzes in sehr verd. HCl, Fällen mit H_2S . Filtrat, aus dem sich die Disulfonsäure gallertartig abscheidet, schwach alkal. in sd. h. A. gegossen. Aus dem gelbgrün fluorescierenden A. Abscheidung des Na-Salzes, mit 50% A. gewaschen. — *2-Phenyl-1,3-benzotriazol-5-azo- β -naphthylamin*, $C_{22}H_{16}N_6$, aus I beim Diazotieren nach FRIES (LIEBIGS Ann. 389. 324; C. 1912. II. 260) und Zugabe des Diazoniumsulfats zu der Lsg. von β Naphthylamin in A. Freie Base aus dem abgeschiedenen Sulfat mit h. Na-Acetalatlsg. Aus Xylol oder

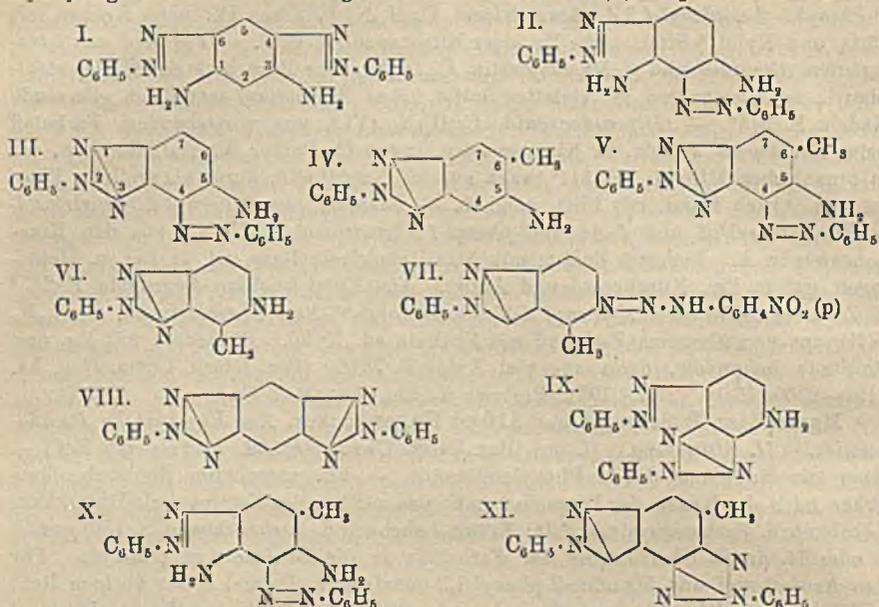


Nitrobenzol aus Nadeln zusammengesetzte Wärzchen, F. 258° . — *5-(2',1',3'-Naphthotriazolyl)-2-phenyl-1,3-benzotriazol*, $C_{22}H_{14}N_6$ (IV.), bei ca. 4 Stdn. Kochen des Farbstoffs mit PbO_2 in Xylol. Silbrig glänzende Schüppchen, aus Xylol, worin wl. F. 235° . — *4- β -Naphthalinazo-5-amino-2-phenyl-1,3-benzotriazol*, $C_{22}H_{16}N_6$, beim

Zugeben einer konz. Lsg. von diazotiertem β -Naphthylamin zu einer Lsg. von I. in A., dazu festes Na-Acetat. Aus dem abgeschiedenen braunroten Salz mit Alkali freie ziegelrote Base. Aus Xylol oder Nitrobenzol Nadeln, F. 155—158°. — *2-Phenyl-5- β -naphthyl-1,3,4,6-benzbitriazol*, $C_{24}H_{14}N_6$ (V.), aus IV. beim Kochen mit PbO_2 und Xylol 5 Stdn. Aus Eg. oder Nitrobenzol F. 220°. — *Farbstoff aus tetra-*
zotiertem Benzidin und β -Naphthylamin, $C_{32}H_{24}N_6$, rote Base in konz. H_2SO_4 stahl-
blau l., auf Zusatz von W. violettes Sulfat. Aus Nitrobenzol metallisch glänzende
Nadeln F. 315°. — *Dipseudoazimid*, $C_{32}H_{20}N_6$ (VI.), aus vorstehendem Farbstoff
beim Kochen ca. 5 Stdn. in Nitrobenzol u. etwas Cu-Pulver Krystallblättchen, wl.
in organischen Mitteln. F. 317°, auch aus sd. Naphthalin, darin blauviolette Fluo-
rescenz. Auch Darst. mit PbO_2 möglich. — *Farbstoff aus 2-Phenyl-1,3-benztriazol-*
-5-diazoniumsulfat und 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazol, $C_{24}H_{17}N_5$, aus den Kom-
ponenten in A. Violettes Sulfat; mit Alkali ziegelrote Base, wl. in Bzl. u. Homo-
logen, gut in Eg., Nitrobenzol und Anilin. Aus Xylol knollige Aggregate F. 245°
u. Zers. — *2-Phenyl-5-(2'-phenyl 1'-3'-benztriazolyl-5')-1,3,4,6-benzbitriazol*, $C_{24}H_{18}N_6$
(VII), aus vorstehendem Farbstoff mit PbO_2 in sd. Xylol. Blättchen, mit Eg. und
Zn-Staub behandelt, dann aus viel Xylol F. 231°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54.
2191—2200. 15/10. [21/7.] 1921. Biebrich a. Rh, KALLE & Co.) BENARY.

Maximilian P. Schmidt und Alfred Hagenböcker, Zur Kenntnis der Pseudo-
azimide. (II. Mitteilung.) (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2191; vorst. Ref.) —
Über die Kupplung des m-Phenylendiamins. — Vff. versuchten die noch offene
Frage nach der Konst. der Disazofarbstoffe des m-Phenylendiamins (vgl. BUCHERER,
Lehrbuch d. Farbenchemie, S. 394; FIERZ, Lehrbuch d. Farbenchemie, S. 156) gemäß
I. oder II. durch Überführung der Farbstoffe in die Bitriazole zu ermitteln. Für
den Azofarbstoff aus 5-Amino-2-phenyl-1,3-benztriazol (Formel I des vorigen Ref.)
und Diazobenzolchlorid wurde Kupplung in 4-Stellung zu III. u. für das Bitriazol
daraus Formel III des vorigen Ref. angenommen. Beweisend dafür ist, daß das in
6-Stellung methylierte Triazol VI. mit Diazoverbb. keine Azofarbstoffe, sondern nur
Diazaminofarbstoffe VII. liefert. Bei der Spaltung des Diazaminofarbstoffs aus p-
Nitrobenzoldiazoniumchlorid und VI. mit konz. H_2SO_4 entstand 4-Methyl-2-phenyl-
1,3-benztriazol-5-diazoniumsulfat demnach unter Verschiebung der Diazogruppe (vgl.
ähnliches GRIESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2028). VI. wurde ähnlich IV. durch
Oxydation des Azofarbstoffs aus Diazobenzolchlorid u. 2,6-Toluyldiamin mit
Kupferoxydammoniak erhalten. Für den von GRIESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16.
2028) beschriebenen Disazofarbstoff aus 2 Mol. Diazobenzolchlorid und m-Phenyl-
diamin ergibt sich die Konst. I, da das Bitriazol daraus, verschieden von dem o-
Benzbitriazol, nur ein p-Bitriazol VIII. sein kann. Bei Darst. des GRIESSschen
Disazofarbstoffs wurde aber noch die B. eines isomeren, etwa in gleicher Menge
beobachtet, dem die Konst. II. zukommen muß, da er bei der Oxydation o-Benz-
bitriazol liefert. Ein daneben mögliches Triazol IX wurde nicht beobachtet. Fest-
gestellt wurde noch, daß der Disazofarbstoff X. aus 2 Mol. Diazobenzolchlorid
und 2,4-Toluyldiamin bei der Oxydation das gleiche Bitriazol XI. gibt, wie Farb-
stoff V. — *4-Benzolazo-5-amino-6-methyl-2-phenyl-1,3 benztriazol* (V.), $C_{19}H_{14}N_4$, aus
5-Amino-6 methyl 2-phenyl 1,3 benztriazol in A. in Ggw. von calcinierter Soda u.
Diazobenzolchloridlg. in $\frac{1}{2}$ Stde. Mit W. gefällt. Aus Lg. gelbrote Wärzchen,
F. 165°, sl. in organischen Mitteln. — *3-Benzolazo-1-methyl-2,6-phenylendiamin*,
aus 1,2,6-Toluyldiamin u. Zugabe von Na-acetat. Bei Wasserbadtemp. auf Zusatz
von NaCl Abscheidung des Chlorhydrats. In W. mit NH_3 freie Base, aus A. derbe
Nadeln, F. 124°, sl. in organischen Mitteln. — *4-Methyl-5-amino-2-phenyl-1,3-benz-*
triazol (VI.) $C_{19}H_{14}N_4$, beim Erwärmen von 3-Benzolazo-1,3,6-toluyldiamin in A.
mit $CuSO_4$ in W. u. NH_3 1 Stde. auf dem Wasserbade. Triazol durch Kochen mit
80% Eg. u. einer Spur Zn-Staub entfärbt. Aus Bzn. derbe Prismen, F. 126°, wl.

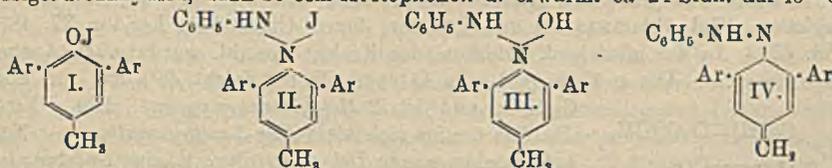
in h. W., ll. in A., Eg. u. organischen KW-stoffen; mit p-Nitro-diazobenzolchlorid B. der gelben Diazoaminoverb. VI., in konz. H_2SO_4 farblos l. Beim Gießen der H_2SO_4 -Lsg. auf Eis u. Eintragen in eine sodaalkal. 2,3,6-Naphtholdisulfonsäure-



(R-Salz) lsg. B. des Azofarbstoffs aus 4-Methyl-2-phenyl-1,3 benzotriazol-5-diazoniumsulfat u. R-Salz, neben p Nitranilin beim Ausäthern der alkal. Farbstofflsg. — 2,6-Dibenzolazo-1,3-phenylendiamin (II), $C_{18}H_{16}N_6$, aus Benzolazo-m-phenylendiamin in A. in Ggw. von Na_2CO_3 u. konz. Diazobenzolchloridlsg. Farbstoff I bleibt im wesentlichen ungelöst, wird noch 4-mal mit A. ausgekocht. II in den alkoh. Mutterlaugen. Rote Nadeln aus A. F. 159° , sl. in organischen Mitteln. — 2,6-Diphenyl-1,3,5,7-benzbitriazol VIII., $C_{18}H_{12}N_6$, aus I. in sd. Pyridinbasen mit $CuSO_4$ in W. u. 2 Stdn. Kochen. Nach Eingießen in W. Nd. mit W., verd. Eg., dann Eg. gewaschen. In sd. Eg. mit Zinkstaub entfärbt. Silberglänzende Schüppchen, aus Pyridin mit wenig W. gefällt. F. 334° , wl. in aromatischen KW-stoffen, Eg. u. Pyridin; gibt bei Oxydation mit Kupferoxydpyridinsalzlsg. das Triazol, F. 221° (vgl. das vorige Ref. Formel III). — 1-Methyl-3,5-dibenzolazo-2,4-phenylendiamin, X., $C_{19}H_{18}N_6$, aus Benzolazo-1,2,4-toluyldiamin in A. + Na_2CO_3 -Lsg., wie oben Farbbase mit W. vollständig gefällt. Aus Lg. oder 80% ig. A. rote verfilzte Nadeln, F. 135° , sl. in organischen Mitteln. — 2,5-Diphenyl-7-methyl-1,3,4,6 benzotriazol, XI., $C_{19}H_{14}N_6$, aus X. mit Kupferpyridinsulfatlsg. wie vorher; oder aus V. beim Kochen ca 5 Stdn. mit PbO_2 u. Xylol. Aus Eg, F. 192° . In Krystallform, Löslichkeit u. Fluorescenz ähnlich der nicht methylierten Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2201—7. 15/10. [21/7.] 1921. Biebrich a. Rh, KALLE & Co.) BENARY.

Wilhelm Schneider und Fritz Seebach, Zur Kenntnis der Methyl-4 diaryl-2,6-pyryliumsalze und der Pyranhydrone. (Vgl. W. SCHNEIDER und H. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1484; C. 1921. III. 474.) Bei weiterer Ausarbeitung der Rk. zwischen Acetophenon, bezw. Anisol und dem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure gelang die direkte Isolierung der Pyryliumverb. in Form ihrer Sulfoacetate, ferner die der Halogenide der beiden Pyryliumverb., die sich durch noch nicht aufgeklärte Farberscheinungen auszeichnen; insbesondere

ist das Verh. des tiefroten Methyl-diphenylpyryliumjodids auffallend, indem es sich in h., schwach angesäuertem W. nur mit schwach gelber Farbe löst; beim Erkalten erfolgt ohne vorherige Farbvertiefung wieder Abscheidung des roten Salzes. Von A. und einigen anderen organischen Mitteln wird es jedoch mit mehr oder weniger roter Farbe gel. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem roten Salz um eine polymerisierte Form des in dissoziierten Lsgg. nur gelb gefärbten Salzes, ähnlich wie beim N-Methylphenylacridiniumjodid (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 68; C. 1909. I. 545). Bei Zers. der Sulfoacetate mit verd. NaOH fallen unter vorübergehender intensiver Gelbfärbung amorphe weiße bis graugelbe Flocken aus, offenbar die Pseudobasen. In wss. Suspension sind sie haltbar, verwandeln sich aber beim Trocknen in die Pyranhydrone. Umwandlung erfolgt auch beim Ausschütteln der Pseudobasen mit Ä., Bzl. oder Chlf. Auch durch elektrolytische Zers. der Pyryliumsalze erfolgt B. der Pseudobasen. Die Sulfoacetate eignen sich ferner gut zur Darst. der Pyranhydrone, indem man die wss. Lsg. mit Na-Acetalg. fällt. Krystallisiert wurden sie auch jetzt nicht gewonnen. Die Pyryliumsalze reagieren in A. mit schwachen organischen Basen, wie Anilin, Phenylhydrazin etc. unter B. N-haltiger Salze, offenbar quartärer Pyridiniumsalze. Die aus Methyl-4-pyryliumverb. erhältlichlichen liefern mit Alkalien intensiv gefärbte Anhydrobasen. Bei der vorläufig näher untersuchten Rk. mit Phenylhydrazin verwendet man am besten die Pyryliumjodide (I) Daraus wurden gelbe, quartäre Jodide, offenbar von der Konst II erhalten, die mit Alkalien tiefschwarzblaue, krystallisierte Anhydrobasen gaben. Sie sind keine Analoga der Pyranhydrone, weil monomolekular; für sie wird mit Vorbehalt Formel IV. angenommen. Für die W.-Abspaltung aus der intermediär anzunehmenden Ammoniumbase III. ist die γ -Methylgruppe wesentlich; denn N-Phenylaminotriphenyl-2,4,6 pyridiniumjodid gab keine analoge gefärbte Anhydrobase. — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumsulfoacetat*, $C_{20}H_{18}O_6S$, $C_{18}H_{16}O \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Zu einem auf 75–80° erwärmten Gemisch von 100 cem Essigsäureanhydrid u. 30 cem konz. H_2SO_4 gibt man nach Abkühlung zweckmäßig 10–20 cem Essigsäureanhydrid, dann 30 cem Acetophenon u. erwärmt ca 24 Stdn. auf 45–50°;



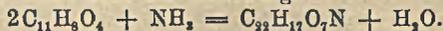
mit gleichem Volumen A. versetzt. Krystalle mit A. + Ä. gewaschen, aus sd. A. gelbe Nadeln, F. 204°. Wl. in W., allmählich, rasch beim Erwärmen Zers. u. B. von Pyranhydrone; zl. in angesäuertem W. zu fast farbloser Lsg. mit intensiv blauer Fluorescenz. — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumhalogenide*, aus dem Sulfoacetat in schwacher Eg. mit Alkalihalogeniden. *Chlorid*, mit NaCl-Lsg. oder konz. HCl (vgl. DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. 94. 73; C. 1916. II. 1029). *Bromid*, mit KBr, hellgelbe Nadeln, F. 194°. *Jodid*, $C_{18}H_{16}OJ$, rote Nadeln, F. 222°. Verh. s. o. k. Chlf.-Lsg. gibt mit Stärkelsg. sogleich Jodstärkerk. Trocknes Salz wird beim Erhitzen dunkelbraunrot, beim Abkühlen mit Ä. + CO_2 orangegelb. — *Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyryliumsulfoacetat*, $C_{22}H_{22}O_6S$, $C_{20}H_{18}O_2SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Zu der aus 350 cem Essigsäureanhydrid u. 50 cem H_2SO_4 durch Erwärmen auf 75–80° hergestellten rotbraunen Lsg. werden nach dem Erkalten 70 cem Anisol gegeben u. ca. 24 Stdn. bei 45–50° aufbewahrt; in 4 l W. gegossen. Nach 24 Stdn. klare Fl. auf ca. 1/10 eingedampft. Rotbrauner Rückstand mit doppeltem Volumen A. gel. Beim Stehen dichter Krystallbrei, mit Ä.-haltigem A. gewaschen, aus A. sattgelbe Nadeln, F. 198°. Ähnelt dem Sulfoacetat der Diphenylverb., jedoch leichter l. in W., keine Zers. beim Erwärmen. Seine Lsg. erzeugt in k gesättigter Na-Acetalg.

sofort Nd. von Pyranhydron. — *Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyryliumchlorid*, $C_{20}H_{19}O_2Cl$, aus wss. Sulfoacetatlg. mit konz. HCl oder aus sd. mit etwas Eg. versetzter wss. Lsg. mit konz. NaCl-Lsg. Aus A. mit Ä. gefällt Krystallpulver, F. 173°, all. in W. u. A. Aus Bzl. + A. (9:1) 2 Formen, fleischrote derbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallbzl., sintern von 135° an, u. hellgelbe feine Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallbzl., sintern von 150° an. — *Bromid*, $C_{20}H_{19}O_2Br$, Darst. analog, aus A. orangegelbe Krystalle, gröber gelbbraun. F. 193°. — *Jodid*, $C_{20}H_{19}O_2J$, gelbe oder braune Krystalle. F. 204°; beide in W. u. organischen Mitteln gelb l. — *N-Phenylamino-methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumjodid* (II), $C_{24}H_{21}N_2J$, beim Zutropfen von Phenylhydrazin in Bzl. zu Pyryliumjodid in sd. Bzl. Gelbes Salz, aus A. F. 200°, wl. in W. mit gelber Farbe; bräunt sich am Licht rasch. — *Anhydrobase* (IV.), $C_{24}H_{20}N_2$, aus der Lsg. des Jodids in wss. A. beim Zutropfen von stark verd. 10-n. oder 20-n. NaOH oder KOH. Tiefschwarzblaue, metallisch glänzende Krystallnadeln oder sechseckige Blättchen. F. 108°. L. in A. u. CH_3OH blauviolett, in Ä., Bzl., Chlf. kornblumenblau; Lsgg. nicht beständig, beim Erwärmen rasch mißfarbig. CS_2 nimmt mit intensiv roter Farbe die Anhydrobase auf. Sie wird in W. aufgeschlämmt durch Säuren mit gelber Farbe gel., auch durch CO_2 , H_2S u. Phenol, in verd. HCl mit KJ Rückb. von Jodid. In A. mit CO_2 hellgelbe Lsg. unter B. von Carbonat; dissoziiert bei geringer Erwärmung. Beim Kochen mit wss. HN_4Cl -Lsg. B. von gelbem Pyridiniumchlorid u. NH_3 -Entw. — Aus *Methyl-4-dianisyl-2,6-pyryliumchlorid* entsteht mit Phenylhydrazin ein analoges Pyridiniumjodid u. aus diesem eine ähnliche intensiv blaue Anhydrobase. — *Triphenyl-2,4,6-pyryliumjodid*, aus dem Triphenylpyryliumchlorid- $FeCl_3$ Doppelsalz (DILTHEY, Journ. f. prakt. Ch. 94. 65; C. 1916. II. 1020) in W. mit KJ u. Einw. von SO_2 auf das Jodid-Perjodidgemisch. Rotes Salz, aus A. mit Ä. gefällt. F. 222°, in W. beträchtlich l. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Bzl. fast farbloses Krystallpulver. Dies Jodid gibt in A. mit Alkali keine gefärbte Anhydrobase. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2285—98. 15/10. [20/7.] 1921. Jena, I. Chem. Anstalt d. Univ.)

BENABY.

William Henry Perkin jr., *Die Einwirkung von Natrium auf Essigsäurephenylester*. (Vgl. HODGKINSON und PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 37. 487; C. 80. 628.) In der niedrigsd. Fraktion der Reaktionsprodd. wurde auch Aceton nachgewiesen. — Die α -Verb. (vgl. a. a. O.) vom F. 68° (nicht 48°) hat die Zus. $C_{10}H_8O_2$ und ist *2-Methylbenzo- γ -pyron*. Die β -Verb. ($F. 138^\circ$) erwies sich als *1-Oxy-3-methylxanthon*. — Neu aufgefunden wurde *Dehydracetsäure* u. eine *Substanz* (γ) von der Zus. $C_{11}H_8O_4$ und (vermutlich) nebenst. Konst.

Mit NH_3 reagiert die Verb. nach der Gleichung:

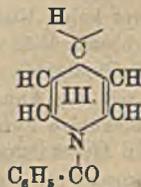
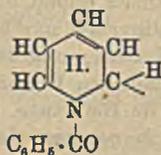
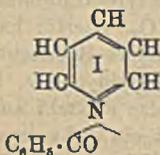


Experimentelles. Einw. von Na auf $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_5$. Man erhitzte 15 g fein verteiltes Na mit 95 g Ester auf dem Dampfbad. Dabei destillierte eine Fl. in die Vorlage über. Der tiefbraune Rückstand wurde mit A. erwärmt, das beim Ansäuern mit h., verd. HCl ausfallende Öl mit W. gewaschen u. fraktioniert. Die 3 fast gleich großen Fraktionen, A (Kp.₁₀ 130—170°), B (Kp.₁₀ 170—220°) und C (Kp.₁₀ 220—270°), machten zusammen 15—20% des angewandten Esters aus. — Die nochmals destillierte Fraktion A (Kp.₃ 140—160°) schied beim Abkühlen in Eis *Dehydracetsäure*, F. 108—109°, ab. Die ölige Fraktion wurde nach dem Verdünnen mit Ä. mit K_2CO_3 durchgeschüttelt. Das Öl wurde nach der Dest. (Kp.₁₀ 145 bis 147°) beim Aufbewahren halbfest. Die Krystalle waren *2-Methylbenzo- γ -pyron*, $C_{10}H_8O_2$. Aus PAe. (70—80°) lauge Nadeln wie Phthalsäureanhydrid, F. 69—70°. — *Verb. (γ)*, $C_{11}H_8O_4$. Der K_2CO_3 -Auszug wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus CH_3OH glänzende Nadeln, F. 137°. — Ll. in h., verd. Na_2CO_3 -Lsg. oder in NH_4OH . Na- und K-Salz wl. — In CH_3OH -Lsg. mit $FeCl_3$ tief orangefarbene Färbung. —

Verb. $C_{12}H_{11}O_2N$. Beim Erwärmen mit konz. NH_4OH . Swl. Nadeln, F. 237°. Unl. in verd. Na_2CO_3 selbst in der Hitze; unl. in k., verd. $NaOH$, geht beim Erhitzen unter Entw. von NH_3 in Lsg. — *1-Oxy-3-methylxanthon*. Beim Abkühlen der Fraktion vom Kp.₁₀ 220—270° in Eis. — Swl. in k. CH_3OH , löslicher in h. CH_3OH und besonders in A. Ll. in sd. Aceton; all. in Bzl., wl. in sd. PAe. Aus Aceton glänzende, hellgelbe Nadeln, aus PAe. farblos. Unl. in verd. NH_4OH , wird durch $NaOH$ orangefarben. Na-Salz, swl. selbst in sd. W. Mit H_2SO_4 eine hellgelbe Lsg. — Wird nicht leicht acetyliert. — *K-Salz*, $C_{14}H_9O_2K$. Swl. selbst in sd. W. — *Methyläther*, $C_{16}H_{13}O_3$. Durch wiederholte Behandlung mit methylalkoh. KOH und Dimethylsulfat. Aus Bzl. farblose Prismen, F. 152°. Wl. in h. CH_3OH . Aus Essigester verfilzte M. glänzender Nadeln. Mit konz. H_2SO_4 tiefgelbe Färbung. — Wird durch Erwärmen mit methylalkoh. KOH verseift. — *2- und 4-Nitro-1-oxy-3-methylxanthon*, $C_{14}H_9O_2N$. Eine Paste von 2 g Xanthon mit 30 ccm W. wird mit 10 ccm HNO_3 auf dem Wasserbad erwärmt, indem man von Zeit zu Zeit HNO_3 und W. hinzufügt. — *4-Nitroverb.* In A. unl. Etwas l. in sd. Methyläthylketon und Eg. Hellgelbe Blättchen, F. 275°. In alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ weinrote Färbung. Ll. in k., konz. H_2SO_4 . — Mit methylalkoh. KOH ein orangefarbenes, krystallinisches K-Salz. — *2-Nitroverb.* Leichter l. in A. u. anderen organischen Lösungsmitteln als die isomere Verb. Aus sd. Aceton citronengelbe Nadeln, F. 170°. K-Salz, wl. in A. und k. W., l. in sd. W., Nadeln. — Aus der Mutterlauge beim Einengen warzenförmige *Krystalle*, F. etwa 117°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1284—94. Aug. [7/6.] 1921. Oxford, The DYSON PERRINS Lab.)

SONN.

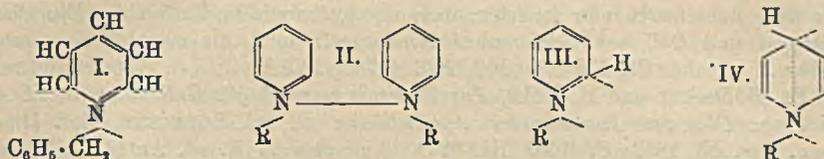
Ernst Weitz, Adolf Roth† und Annemarie Nelken, *Über freie Ammoniumradikale. I. Das Benzoylpyridinium*. Die Vff. sind ursprünglich von bisher erfolglosen Vers. ausgegangen, Komplexverb. ($AlCl_3$ -Verb.) von Säurechloriden im Sinne der WURTZ-FITIGSchen Rk. mit Metallen in Diketone umzuwandeln. Dabei wurden auch die sehr reaktionsfähigen Verb. der Säurechloride mit Pyridin und Chinolin in den Kreis der Unters. gezogen. Während Zn-Staub mit Benzoylchlorid in indifferenten Lösungsmittel nicht reagiert, erfolgt in Pyridin stürmische Rk., u. es entsteht eine dunkelbraune, in organischen Lösungsmitteln rotbraun l. Verb., deren Lsg. sich aber durch Oxydation an der Luft entfärbt. Nach Analyse und Mol.-Gew.-Best. hat das Zn tatsächlich halogenentziehend gewirkt, und die braune Verb., die in Lsgg. von niedriger Temp., bezw. in assoziierenden Lösungsmitteln, wie Naphthalin, aus Doppelmolekülen besteht, sich aber sehr leicht in Einzelmoleküle $C_{12}H_{10}ON$ spaltet, ist das freie Ammoniumradikal „*N-Benzoylpyridinium*“ (I.). Vff. diskutieren auch die valenzisomeren Formeln II. und III., die sie aber für weniger wahrscheinlich halten. Benzoylpyridinium hat keine basischen Eigenschaften und wird weder von verd. Säuren, noch von Alkalien verändert. In Chlf. oder Nitrobenzol zerfällt es beim Schütteln mit 20%ig. HCl in Benzoesäure, γ,γ' -Dipyridyl und eine noch nicht aufgeklärte Aminbase, ebenso in Eg. + HCl. Cl und Br reagieren in CCl_4 so schnell, daß man die Verb. damit „auf Farblos“ titrieren kann; auch hierbei entsteht Benzoesäure u. Dipyridyl, aber kein Benzoylpyridiniumchlorid und auch nicht, wie zu erwarten wäre, Dihydrodipyridyl. In gleicher Weise reagieren NO_2 und, weniger schnell, NO ; mit Luft entsteht analog unter Aufnahme von $\frac{1}{2}O$ benzoesaures Dipyridyl.



Versuche. *Benzolpyridinium*, $C_{11}H_{10}ON$ (I.), dunkelbraune, fast metallisch glänzende Blättchen aus Benzoesäureester oder Phenetol, F. 229° (Zers.), swl. in Lg., A., Ä., wl. in Eg., zll. in Chlf., ll. in hochsd. Lösungsmitteln; die Lsgg. sind je nach dem Lösungsmittel gelbbraun bis rotbraun, werden durch Luftsauerstoff, namentlich in der Hitze, schnell entfärbt; die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch geringe Veranreinigungen anscheinend stark beeinflußt. — *Benzoesäures γ,γ' -Dipyridyl*, $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_8N_2, C_7H_6O_2$, Blättchen aus PAe, F. 108°, wl. in verd. Säuren, all. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Zweifach benzoesäures γ,γ' -Dipyridyl*, $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_8N_2, 2C_7H_6O_2$, Blättchen aus W., F. 116°. — *γ,γ' -Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$. Nadeln aus W., F. 73°, nach Trocknen über H_2SO_4 , 111—112°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Pyridin γ -carbonsäure. Dipyridyl gibt in schwach saurer Lsg. mit Zu-Staub intensive Violettfärbung, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. (LIEBIGS Ann. 425. 161—86. 8/9. 1921. [September 1920] Straßburg u. Münster, Chem. Instat. d. Univv.) POSNER.

Ernst Weitz und Annemarie Nelken, II. *Das Benzolpyridinium*. (Mitbearbeitet von R. Ludwig.) (I. vgl. LIEBIGS Ann. 425. 161; vorst. Ref.) HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 1503) hat aus Alkylpyridiniumhalogeniden mit Na-Amalgam Verb. erhalten, die er als *N,N'-Dialkyltetrahydro- α,α' -dipyridyle* angesprochen hat, und die später von EMMERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1351; C. 1919. III. 384) als γ,γ' -Dipyridylderiv., dann aber (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 370; C. 1920. I. 463) unabhängig von den Vff. in gleicher Weise wie von diesen gedeutet worden sind. Wenn man nach HOFMANN das rohe Reaktionsprod. aus *Benzolpyridiniumchlorid* in Ä. aufnimmt, zur Fällung aber CH_3OH (statt A.) benutzt, färbt sich die Lsg. nach einiger Zeit indigoblau; die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft und tritt dann nach einiger Zeit wieder auf usw., bleibt in zugeschmolzenen Rohr dagegen erhalten. Offenbar ist die blaue Verb. das durch Dissoziation nach und nach entstehende freie Radikal, das sehr leicht oxydierbar ist und mit Halogen das Benzolpyridiniumsalz zurückbildet. In zugeschmolzenen Röhren erhält man aus den tiefblauen Lsgg. manchmal dunkelrote Krystalle, die sich an der Luft sofort oberflächlich schwarz färben, in Ä. swl. sind und in A. sofort blaue Lsg. geben, und in denen das freie *Benzolpyridinium* (I.) vorliegt. Dasselbe wird in alkoh. Lsg. durch wss. Säure schnell entfärbt; es ist also offenbar viel elektropositiver, metallähnlicher als das Benzolpyridinium (vorst. Ref.) und liefert daher auch mit Halogen das Pyridiniumsalz zurück. Ob das farblose Reduktionsprod. des Benzolpyridiniumschlorids ein α,α' - oder γ,γ' -Dipyridylderiv. ist, ist fraglich; Vff. halten die Konst. II. für wahrscheinlicher. Sie diskutieren für das freie Radikal auch hier die valenzisomeren Formeln mit freier Kohlenstoffvalenz, halten aber, ebenso wie beim Benzolpyridinium, die Formel I. für die richtige. Möglicherweise hat aber die „freie fünfte Valenz“ des N innerhalb des Moleküls eine gewisse Absättigungsmöglichkeit gefunden, so daß sich eine Annäherung an die Formen mit freier C-Valenz im Sinne der Formeln III. oder IV. ergeben würde. Das Benzolpyridinium ist jedenfalls sehr ammoniumähnlich, kommt also wohl der Formel I. sehr nahe, während das reaktionsträgere Benzolpyridinium sich vielleicht den anderen Formeln nähert. Unerwarteterweise zeigte sich, als bei der Darst. des Benzolpyridiniums unter völligem Luftabschluß gearbeitet wurde, überhaupt keine Blaufärbung. Danach erfolgt die B. des „Benzolpyridiniums“ aus dem farblosen Dibenzyltetrahydrodipyridyl nur bei Ggw. von O_2 . Hierfür hat sich keine befriedigende Erklärung gefunden, und auch einige andere Beobachtungen stehen mit der Annahme einer einfachen Dissoziation des Dipyridylderiv. in das monomolekulare Pyridinium nicht im Einklange. Möglicherweise entsteht aus dem farblosen HOFMANNschen Körper in gewissen Lsgg. zunächst ein sehr oxydables Umlagerungsprod., das dann durch O_2 in noch unbekannter Weise in das Benzol-

pyridinium umgewandelt wird, vielleicht unter vollständiger Oxydation einer Molekülhälfte.



Versuche. *Benzylpyridiniumchlorid*. Aus Pyridin und Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohr beim allmählichen Erhitzen bis 100°. Braunes, langsam erstarrendes Öl. Gibt in wss. Lsg. mit Kobaltinatriumnitrit ein *Hexanitrokobaltiat*, $(C_{12}H_{11}N)_6[Co(NO_2)_6]$. Gelber Nd., verwandelt sich bald in Blättchen. F. 123° (Zers.). — *N,N'*-*Dibenzyltetrahydro- α,α'* - (bezw. γ,γ' -)dipyridyl, $C_{24}H_{24}N_2$ (II.?). Kleine, bei Ggw. von mehr W. prismatische Krystalle aus Ä. + CH_3OH und W. Gegen 80° gelbbraune Färbung, F. 83–87°, wl. in k. A. und CH_3OH , zll. in Ä. und Bzl. Eg. färbt dunkelbraun und löst in der Hitze tiefbraun, Nitrobenzol löst bräunlich-rot, beim Erhitzen braun. — *Benzylpyridinium*, $C_{12}H_{13}N$ (I.), braunrote, nach dem Absaugen fast schwarze, bronzegrün schimmernde, zackige Krystalle, werden an der Luft klebrig. F. oder Zers. etwa über 140°. Mit intensiv blauer Farbe zwl. in A. u. CH_3OH , unl. in Ä. u. Bzl., ll. mit intensiv blauer Farbe in Eg. (LIEBIGS Ann. 425. 187–207. 8/9. 1921. [September 1920.] Straßburg u. Münster, Chem. Instst. d. Univv.)

POSNER.

William Hobson Mills, John Edmund Guy Harris und Herbert Lambourne, *Die Doebner-Millersche Chinaldinsynthese*. Über die Hälfte der bei der Chinolinsynthese entstehenden sekundären Basen ist *n*-Butylanilin, wohl gebildet durch Red. von Crotonylidenanilin. — Die tertiären Basen enthielten das Nebenprod. *6*-Äthylchinaldin.

Experimentelles. Die *Chinaldinsynthese* wurde mit Acetaldehyd bei Ggw. von $ZnCl_2$ durchgeführt. — Die sekundären Basen trennte man als Nitroamine ab. Die mit Sn und HCl regenerierten Basen ergaben bei der Dest. 2 fast gleiche Fraktionen: Äthylanilin, Kp. 204° und *n*-Butylanilin, Kp. 236–237°. — *p*-Toluolsulfonyläthylanilin. Aus PAe. umkrystallisiert, F. 68–69°. Metastabile Form; eine 2 Jahre alte Probe ergab bei 74° durch Impfen die stabile Form, F. 87–88°. — *Benzoyl-n*-butylanilin, $C_{17}H_{19}ON$. F. 55°. — *n*-Butylanilinchlorhydrat, F. 110°. — *Oxalat*, F. 146° unter Zers. — *6*-Äthylchinaldin, $C_{11}H_{13}N$. Über das Dichromat gereinigt. Kp. 276–279°. Synthetisch aus *p*-Aminoäthylbenzol und Acetaldehyd. Kp. 288° (Thermometer im Dampf.) — *Dichromat*. Krystallisiert gut aus h. W., F. 134°. — $HgCl_2$ -Doppelsatz, F. 155°. — $ZnCl_2$ -Doppelsatz, F. 167°. — *Jodmethylat*, $C_8H_{10}NJ$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 214°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1294 bis 1300. Aug. [13/7.] 1921. Cambridge, Univ.)

SONN.

Aristides Kanitz, *Die Bedeutung der zweiten Dissoziationskonstante der Harnsäure für die Gleichgewichte der Monouratlösungen*. Die mit einem Äquivalent einer starken einsäurigen Base gebildeten Salze der Harnsäure zerfallen teilweise, infolge der 2 Dissoziationsstufen der letzten, in n. Salz (Diurat) und freie Harnsäure,

entsprechend der Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{\text{Monourat}}{\text{Diurat} \times \text{Freie Harnsäure}} = \frac{k_1}{k_2}$$

(k_1 = erste, k_2 = zweite Dissoziationskonstante der Harnsäure). Durch Verwertung der in der Literatur vorhandenen Messungen erhält man $\frac{k_1}{k_2} = 775$, bezw. 2350, woraus der bisher unbekannte Zahlenwert von k_2 sich zu $2,6 \cdot 10^{-9}$, bezw. $8,5 \cdot 10^{-10}$ ergibt. Infolge der angegebenen Umsetzung ist die OH^- -Konz. der Monurate viel

geringer, als sie auf Grund der Hydrolysegleichgewichtsgleichung unter Außerachtlassung der zweiten Säuredissoziationsstufe der Harnsäure berechnet wurde. Aus dem Zahlenwert von k_2 folgt, daß der hydrolytische Zerfall der Diurate in Monourat und OH' sehr viel unbedeutender sein muß, als man bisher annahm. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 96—106. 20/8. [27/6.] 1921.) GUGGENHEIM.

Fr. Bödecker und H. Volk, *Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren. II. Abhandlung: Über ein Isomeres der Apocholsäure.* (I. vgl. BÖDECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1852; C. 1920. III. 929.) Aus dem in A. wl. Anteil des bei der Darst. von Apocholsäure erhältlichen Reaktionsprod. isolierten Vf. ein *Isomeres der Apocholsäure.* Im Gegensatz zu dieser ist sie nicht befähigt, den Choleinsäuren analoge Additionsprodd. zu bilden. Gewöhnlich entsteht sie nur in einer Ausbeute von wenigen % vom Gewicht der angewandten Cholsäure; bei stärkeren Konz. der wasserabspaltenden Mittel wurden Ausbeuten bis zu 12% beobachtet. Ein sekundäres Umlagerungsprod. der Apocholsäure scheint in der neuen Säure nicht vorzuliegen.

Versuche. *Ungesättigte Säure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$. Der aus Eg. umkrystallisierte Rückstand wird mit der doppelten Menge A. übergossen, das etwa noch vorhandene Eg. — Apocholsäure löst. Aus der 50-fachen Menge A. feine Prismen, aus der 10—15-fachen Menge Eg. schmale Prismen, F. 245—247°. Ganz rein aus dem Methylester, F. 259—260° (korr.). Ziemlich ll. in h. Eg. Wl. in A., kaum l. in Aceton, Ä. u. Essigester. Geschmacklos. Sie gibt die PETENKOFERSche Rk. — $[\alpha]_D^{27} = +57,3^\circ$ (in absol. A.) — *Mg-Salz*, Öl, das sich beim Kochen in feine Nadeln verwandelt. — *Ba-Salz*, $(\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4)_2\text{Ba}$, $6\text{H}_2\text{O}$. In der Wärme gefällt, verfilzte Nadeln. — *Methylester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$. Aus Ag-Salz + CH_3J . Aus der 4—5-fachen Menge CH_3OH derbe Prismen, die beim Liegen an der Luft oberflächlich verwittern. F. bei 85—90° (unscharf) unter Bläschenbildung. Ll. in Aceton u. Ä., mäßig in k. CH_3OH , kaum l. in PÄe. u. Bzl. — $[\alpha]_D^{25} = +60,27^\circ$ (in CH_3OH) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2489—92. 15/10. [15/8.] 1921.) J. D. RIEDEL A. G.) SONN.

R. Engeland, *Über die freien Aminogruppen der Eiweißkörper. Bemerkung zu der gleichnamigen Veröffentlichung von S. Edlbacher in dieser Zeitschrift.* (Ztschr. f. physiol. Ch. 112. 80; C. 1921. I. 908.) Vf. hält es für möglich, daß unter den nicht krystallisierbaren Betainen, die EDLBACHER (l. c.) in der Lysinfraktion gefunden hat, sich auch Mono- und Dimethylaminosäuren vorgefunden haben. Er weist ferner auf die Möglichkeit eines Eintrittes von Methylgruppen in die Glutaminsäure und Oxyaminoglutarsäure hin. Er erwartet von den Methylierungsvers. nur unter bestimmten Bedingungen ein positives Ergebnis. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 226—27. 26/9. [30/7.] 1921.) GUGGENHEIM.

S. Edlbacher, *Bemerkung zu vorstehender Notiz von R. Engeland.* Ablehnung der von ENGELAND (vorst. Ref.) gemachten Einwände. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 228. 26/9. [1/8.] 1921.) GUGGENHEIM.

Sörensen, *Über das Albumin des Hühnereißes.* Zur Darst. eines wohldefinierten Albumins wird das Hühnereiß mehrfach mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt, die Ndd. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. gewaschen, gel. und wieder mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ behandelt. Durch 3 aufeinanderfolgende Fällungen (Krystallisationen) und Waschungen kann das Albumin ohne Schwierigkeit von Mucoid, Conalbumin und Asche gereinigt werden. Das Prod. wird dann durch Dialysieren in einer Batterie von Kollodiumsäcken von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gereinigt, das sich bis auf kleine Mengen entfernen läßt. — Aus diesen Lsgg. lassen sich die bekannten Krystalle von Eialbumin gewinnen, es ist aber nicht möglich, diese Krystalle in reinem und trockenem Zustande zu analysieren, da sie stets Mutterlauge einschließen. Auf indirektem Wege wurde aber festgestellt, daß das Eialbumin immer in Hydratform krystallisiert, und daß

der Gehalt an W. auch unter recht verschiedenen Krystallisationsbedingungen immer der gleiche ist: 0,22 g W. auf 1 g wasserfreies Albumin. — Die GIBBSsche Phasenregel ist auf Eieralbuminlsgg. ebenso anwendbar wie auf echte Lsgg. Widersprechende Ergebnisse sind auf Versuchsfehler zurückzuführen. — In einem Osmometer wurde der osmotische Druck einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen Albuminlsg., den diese in einem Kollodiumsäckchen ausübt, direkt gemessen. Dieser Druck ergibt konstante Werte, die aber nicht nur von der Eiweißkonz., sondern auch von der Konz. der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und der $[\text{H}^+]$ abhängig sind. Eine Lsg. bestimmter Zus. ergibt aber immer die gleichen Werte für den osmotischen Druck. Für eine Konz. des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. eine $[\text{H}^+]$ von 13×10^{-6} wurde der osmotische Druck im Mittel zu 46,77 cm W. berechnet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 593—624. 20/8. [13/5.*] 1921. Carlsberg [Schweden], Chem. Lab.) ARON.

E. Biochemie.

Werner Lipschitz und Alfred Gottschalk, *Die Reduktion der aromatischen Nitrogruppe als Indicator von Teilvorgängen der Atmung und der Gärung. — Eine Methode zur vergleichend-quantitativen Bestimmung biologischer Oxydoreduktionen.* I. Mitteilung. *Versuche an atmenden Zellen.* Nach den früheren Unterss. (vgl. HERTWIG u. LIPSCHITZ, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 183. 275; C. 1920. III. 895) schien die Beobachtung der Reduktion von *m*-Dinitrobenzol zu *m*-Nitrophenylhydroxylamin geeignet zu vergleichend quantitativen Unterss. über die Zellatmung. Die Vorzüge dieses Indicators gegenüber Methylenblau werden auseinandergesetzt. Verss. mit einer hierauf begründeten colorimetrischen Methode an atmenden Frochmuskelzellen ergaben Unabhängigkeit der Red. von der Ggw. und Konz. von Coferment, Parallelität ihrer Zeitkurve mit derjenigen der Atmung, völlige Aufhebung durch Tempp. über 80°, Abhängigkeit von der intakten Zellstruktur, Zurückdrängung durch steigende O_2 -Versorgung der Zellen (bei optimaler Versorgung reversible Aufhebung). Die Reduktionshemmung durch unspezifische Narkotica gehorcht wie die Atmungshemmung dem Gesetz der homologen Reihen; Kombination von Narkotica gibt Additionswrkgg., Kombination mit HCN niemals solche, sondern geringere Hemmungen, als der Summe der Einzelhemmungen entspricht, häufig sogar gegenüber der reinen Wrkg. des Narkoticums oder der HCN. Im Gegensatz zur Atmungshemmungskurve der HCN ist ihre Reduktionshemmungskurve zweiphasig; sie erreicht ihr Maximum bei ca. 0,5‰, ihr neues Minimum bei ca. 5‰ KCN. Mit W. extrahierte Muskulatur besitzt kein Reduktionsvermögen mehr; dieses wird außer durch Muskel- oder Hefekochsaft in wechselnder Stärke wieder hervorgerufen durch Zusatz von Bernstein-, Fumar-, Citronen-, Glutamin-, α Glycerinphosphorsäure, nach schwacher Extraktion auch durch Milchsäure, nicht nachweisbar dagegen durch Malein-, Glutar-, Brenztrauben-, Oxybutter-, Traubensäure, Glycerin, Glycerinsäure, Dextrose, Lävulose, Glykogen. Auf nicht extrahierte Muskulatur wirken Bernstein- und Fumarsäure reduktionssteigernd, Maleinsäure und Saponin hemmend. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 1—32. 24/10. [24/5.] 1921. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Werner Lipschitz und Alfred Gottschalk, *Die Reduktion der aromatischen Nitrogruppe als Indicator von Teilvorgängen der Atmung und der Gärung.* II. Mitteilung. *Versuche an gärenden Zellen.* (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191, 1; vorst. Ref.) Von tierischen anoxybiontischen Zellen zeigten solche des Hautmuskelschlauches von *Ascaris megalcephala* Reduktionsvermögen gegen Dinitrobenzol (die Körperfl. nicht nachweisbar), ebenfalls thermolabil und an Ggw. von Coferment gebunden, aber nicht an intakte Zellstruktur, sondern nur an Ggw. filtrierbarer Zelltrümmer. Zufuhr von O_2 hebt hier die Red. nicht auf. Allgemeine Narkotica hemmen sie proportional ihrer Konz., HCN in steigenden Konz. höchstens

um 30% bei uncharakteristischer, nicht zweiphasiger Kurve. — Zellen des Hautmuskelschlauches von *Regenwürmern* reduzieren gleichfalls Dinitrobenzol in thermostabiler und an Ggw. von Cofement, aber auch (ebenso wie bei *Rübsamenkeimlingen*) an Erhaltung der Zellstruktur gebundener Rk., die durch Zufuhr von O₂ nicht völlig unterdrückt, durch Narkotica gehemmt, auch durch HCN bis zu über 80% (Kurve gekrümmt, einphasig) gehemmt wird. — Das Reduktionsvermögen von *Bac. proteus* und — vielleicht etwas weniger stark — von *Bac. butyricus* wird durch HCN ebenfalls (unvollständig) gehemmt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 191. 33—50. 24/10. [14/5.] 1921. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Werner Lipschitz und Günther Hertwig, *Erhaltung der Funktionen aerober Zellen bei Ersatz des freien Sauerstoffs durch chemisch gebundenen: „Pseudoanoxybiose“*. III. Mitteilung. *Versuche an Spermatozoen*. (Vgl. vorst. Reff.) Es wird gezeigt, daß atomar gebundener O nicht nur, wie WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2085; C. 1914. H. 683) gezeigt hat, im Stoffwechsel den physiologisch gebotenen gasförmigen weitgehend ersetzen kann, sondern daß auch mechanische Leistungen atmender Zellen in derartiger „Pseudoanoxybiose“ durch den im m-Dinitrobenzol als alleinigem H-Acceptor gebotenen O erhalten werden können, während sie sonst bei O₂-Entziehung sistieren. Froschspermatozoen, in Anaerobiose unbeweglich geworden, gewinnen dann ihre Beweglichkeit wieder. HCN wirkt auf sie schon in niedrigen Konz. bewegungshemmend, doch besitzen sie dann stets noch Reduktionsvermögen. Das völlig verschiedene Verh. der Fumarsäure (kaum hemmend) u. Maleinsäure (stark hemmend) zeigt sich auch gegenüber der Beweglichkeit der Spermatozoen, während beide gegenüber dem überlebenden Froschherzen sich annähernd gleich verhalten. — Durch längere Behandlung mit O₂ werden die Froschspermatozoen völlig abgetötet unter irreversibler Anhebung der Beweglichkeit und des Reduktionsvermögens. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 191. 51—99 24/10. [14/5.] 1921. Frankfurt a. M., Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

I. Pflanzenchemie.

Z. Gruzewaka, *Die schleimigen Substanzen der Laminaria flexicaulis*. Hydrolysiert man die Schleimstoffe von *Laminaria flexicaulis* zu wiederholten Malen mit 5%ig. HCl auf dem Wasserbade, so erhält man 2 Zucker, die nach ihren Osazonen als Glucose und Galaktose angesprochen werden können, und einen pulverförmigen sehr feinkörnigen Rückstand. Zur Darst. des Schleimstoffes werden entweder die frischen Algen mit 0,5%ig. NaOH extrahiert und mit Säuren gefällt, oder man läßt die Pflanzen mit Kalkw. stehen und fällt mit A. (C. r. d'Acad. des sciences 173. 52—54. 4/7. 1921.) SCHMIDT.

Antoine Kozlowski, *Über das Saponarin bei Mnium cuspidatum*. Vf. konnte im Stiel und den Blättern von *Mnium cuspidatum* die lösliche Stärke, BARGERS Saponarin, mittels der J-Rk. nachweisen. Die anderen Mniumarten und auch die anderen Moose, Bryum, Hypnum, Polytrichum, Fontinalis, Funaria und Tissidius geben diese Rk. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 429—31. 22/9. 1921.) SCHM.

Hartwig Franzen und Ernst Keyssner, *Über die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen. XVII. Mitteilung. Über das Vorkommen von Äthylidenmilchsäure in den Blättern der Brombeere (Rubus fruticosus)*. (Vgl. FRANZEN u. STERN, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 270; C. 1921. III. 1431.) Wie aus den Blättern der Himbeere, konnten auch aus den Brombeerblättern reichliche Mengen von Mg-Lactat isoliert und identifiziert werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 166—78. 26/9. [25/7.] 1921. Karlsruhe, Chem. Insf. d. Techn. Hochschule) GUGGENHEIM.

St. Jonesco, *Die Anthocyanidine im freien Zustand in den Blüten und roten Blättern einiger Pflanzen*. Untersucht wurden die Blüten von *Pelargonium* und *Papaver Rhoeas* u. die roten oder olivgrünen Blätter von *Prunus Pissardi*, u. zwar

wurde der nach der Säurehydrolyse erhaltene Rückstand mit Amylalkohol extrahiert. Die so erhaltene Lsg. ist rot, rosa oder orangefarben im Gegensatz zu der sauren Lsg., die im allgemeinen bräunlich gefärbt ist. Sie sind beide recht gut haltbar u. zeigen mit verd. Soda, CaCO_3 , Na-Acetat oder FeCl_3 gleiche Rkk. Im Anschluß an eine Arbeit von NOACK (Ztschr. f. Botanik 1916. Heft 10) kommt Vf. zu dem Schluß, daß die gefundenen Anthocyanidine aus dem Anthocyan bei der Säurehydrolyse entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 426—29. 22/8. 1921.) SCHM.

Chronologische Tabellen zur Pharmakochemie der letzten hundert Jahre. (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. 58. 349; C. 1921. I. 773.) Tabellarische Übersicht über die Entdeckung von Glykosiden einschließlich Saponinen näher erforschter chemischer Struktur in Pflanzen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 513—16. 29/9. 534—39. 6/10. 1921.)

MANZ.

Charles E. Sando und H. H. Bartlett, *Vorkommen von Quercetin in Emersons braunhülsiger Maistype*. Vf. isolierten aus braunen Maishülsen Quercetin und ein *Quercetinglucosid* von citronengelber Farbe, schm. bei 220—222° zu einer kirschroten Fl. Durch Hydrolyse wurde das Glucosid in Quercetin und wahrscheinlich nur in eine Zuckerart Glucose gespalten. (Journ. Agricult. Research 22. 1—5. 1/10. 1921. Bureau of Plant Industry.)

BERJU.

H. P. Barendrecht, *Das Enzym Phosphatase-Phosphatase*. Vf. wendet sich gegen die Annahme eines besonderen Hexosephosphorsäure spaltenden (Phosphatase) und eines synthetisierenden Ferments (Phosphatase), die den üblichen Anschauungen widerspricht. Ein zwingender Grund für diese Trennung besteht nicht, da die von EULER (Ztschr. f. physiol. Ch. 76. 468; C. 1912. I. 1325) u. NEUBERG (Biochem. Ztschr. 103. 320; C. 1920. III. 17) gemachten Beobachtungen mit den bei anderen Fermenten gesammelten Erfahrungen übereinstimmen und mit der vom Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas [4] 1. 39; C. 1920. I. 89) entwickelten Hypothese im Einklang stehen. (Biochem. Ztschr. 118. 254—55. 27.6. [25/3] 1921. Delft, Niederl. Preßhefe- u. Spiritusfabrik)

OHLE.

L. Arnold, *Bemerkung über „Atractylis gummifera“*. (Leimdistel, Haddad-Ladad) Die Wurzel von Atractylis gummifera ist entgegen den Angaben der Literatur frei von stark wirkenden Stoffen; sie wird üblich weder als Gift noch als Nahrungsmittel verwendet. Der Fruchtboden u. der anhängende Teil des Stengels dienen wegen des süßen, angenehmen Geschmacks als Kaumittel. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 372—73. Juli. 1921. Sétif [Algerien].)

MANZ.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Marc Bridel, *Wirkung des Emulsins auf die Galaktose in Lösungen von Propylalkohol verschiedener Stärke*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 209—18. 16/9. 1921. — C. 1921. III. 957.)

ARON.

Marc Bridel, *Wirkung des Emulsins der Mandeln auf Milchzucker in Lösungen von 85%igem Äthylalkohol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1130; C. 1921. III. 957.) Bei Einw. des Emulsins auf Lactose in 85%ig. Lsg. von A. nimmt die Menge des reduzierenden Zuckers dauernd bis etwa auf die Hälfte ab, die Drehung nimmt in den ersten Tagen stark ab, dann wieder etwas zu, und wieder ab, ein Ausdruck für die Komplexizität der sich abspielenden Rkk. Aus dem eingedampften Reaktionsgemisch wurde durch Anfnahme mit sd. Ä. eine in farblosen Prismen kristallisierende Substanz erhalten, $[\alpha]_D = -5,9^\circ$, deren wss. Lsg. FEHLINGSche Lsg. nicht reduzierte und die als *Äthylgalaktosid* β angesprochen wird. Weiterhin konnte auch ein reduzierender Zucker aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden, der nach seinem mkr. Aussehen als *Galaktose* angesprochen wird. Die B. des Äthylgalaktosids β zeigt, daß die *Lactase* des Emulsins in 85%ig. alkoh. Lsg. den

Milchzucker zu spalten vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 501—4. 19/9.* 1921.)

ARON.

E. Nordefeldt, *Die Bedeutung der Acidität für die Oxynitrilsynthese und die Nichtexistenz des Rosenthalerschen syn-Emulsins*. Um stets in einem homogenen System arbeiten zu können, ließ Vf. die Synthese in einer Lsg. von 47%ig. A. vor sich gehen. Aus den ohne Fermentzusatz ausgeführten Verss. geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in außerordentlichem Maße von der Acidität der Lsg. abhängig ist, was durch die folgende Tabelle wiedergegeben wird. (*k* bedeutet die Geschwindigkeitskonstante):

p_H	2,9	3,0	3,1	3,3	3,4	3,5	4,1	4,4	5,3	6,1	8,0
$k \times 10^3$	0,6	0,11	0,3	1,4	2,2	3,6	12	18	50	290	2000

Eine hohe [H] wirkt also stark hemmend, während in neutraler Lsg. die Rk. unmeßbar schnell verläuft. Das früher oder später erreichte Gleichgewicht bleibt, wenn Temp. und Konz. gleich sind, stets praktisch dasselbe, gleichgültig, ob man vom Oxynitril oder von Benzaldehyd und HCN ausgeht. Auch für die Dissoziation des Mandelsäurenitrils besteht dieselbe Abhängigkeit von der [H]. — Der Zusatz von Emulsin hat keine Veränderung des Gleichgewichts zur Folge. Die reaktionsbeschleunigende Wrkg. des Ferments beruht darauf, daß es wie andere Eiweißstoffe Säure zu binden vermag, in diesem Falle die durch Oxydation des Benzaldehyds entstehende Benzoesäure, und so die Acidität vermindert. Ferner verursacht es den a. Verlauf der Synthese. Die Annahme eines spez. synthetisierenden Ferments „syn-Emulsin“, bezw. „Oxynitrilase“ und eines spaltenden Enzyms „Oxynitrilase“ (vgl. ROSENTHALER, Biochem. Ztschr. 50. 486; C. 1913. II. 56) wird also hinfällig. — Ob die a. Synthese, bzw. der a. Abbau unter der Einw. des Emulsins auf einen a., nicht enzymartigen Katalysator zurückgeführt werden kann, soll untersucht werden. (Biochem. Ztschr. 118. 15—33. 27/6. [1/3.] 1921. Stockholm, Univ.)

OHLE.

Laborde und Lemay, *Einwirkung der radioaktiven Substanzen auf die Amylase*.

Gibt man zu einer Mischung von Stärke und Amylase ein radioaktives Salz und stellt sie nun in den Brutschrank bei 54°, oder läßt man auf diese Mischung eine radioaktive Substanz eine Zeitlang einwirken und sie dann im Brutschrank stehen, so ist die fermentative Spaltung genau so groß wie von unbehandelten Präparaten. Als radioaktive Substanzen wurden die Bromids von Radium, Mesothorium und Thorium benutzt. (C. r. soc. de biologie 85. 497—98. 23/7. [8/7.*] 1921. Straßburg.)

SCHMIDT.

Hugo Haehn, *Kolloidchemische Erscheinungen bei der Tyrosinaseaktion*. Bei Zusatz von (tyrosinasehaltigem) Kartoffelpreßsaft und Na₂CO₃ zu Tyrosinlösung erhält man bekanntlich zuerst eine Rötung, dann wird das Gemisch braun, violett-schwarz und schließlich reinschwarz. Im Anschluß an die Farbdispersitätsgradregel von Wo. OSTWALD wird die Vermutung ausgesprochen, daß es sich nicht um chemische Unterschiede handelt, sondern daß sich diese Farben nur durch ihren Dispersitätsgrad unterscheiden. Rot würden die kleinsten Teilchen haben. Dafür spricht die Möglichkeit der Erzeugung der dunkleren Farbtöne aus dem Rot durch Erhitzen und Elektrolytzusatz.

Die Tyrosinase erk. zerfällt in zwei Phasen. Zuerst wird das Tyrosin durch die Tyrosinase zerlegt und aus den Spaltprodd. das rote Melaninmolekül aufgebaut. Dann folgt die kolloidchemische: Der Zusammentritt der Teilchen. Schließlich erfolgt Elektrolytausflockung. (Kolloid-Ztschr. 29. 125—30. Sept. [5/5.] 1921. Berlin, Inst. f. Gärungsgew.)

LIESEGANG.

Gabriel Bertrand und Arthur Compton, *Einfluß der Temperatur auf die Wirksamkeit der Salicinase*. Vf. geben die experimentellen Belege für ihre früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 548; C. 1921. III. 44) geäußerte Ansicht über

die Bedeutung der Begriffe optimale und Höchsttemp. Genaue Beschreibung der Versuchsanordnung. (Bull. soc. Chim. de France [4] 29. 294—311. 20/5. [1/3] 1921.) SCHMIDT.

Ethel Mellor, *Die mechanische Wirkung der Flechten bei der Zerstörung der Kirchenfenster.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 84. 650; C. 1921. III. 351.) Der chemischen Wrkg. der Flechten, die in einer Verstärkung der auch sonst durch adsorbierte Feuchtigkeit eintretenden Zers. infolge des Festhaltens von Regenwasser durch Capillarität und Steigerung seines CO_2 -Gehaltes durch die von den Flechten entbundene CO_2 , besteht, folgt eine mechanische, die durch mkr. Unters. des angegriffenen Glases im einzelnen festgestellt wurde. (C. r. soc. de biologie 85. 634—35. 15/10.* 1921. Paris, Lab. von Prof. MATRUCHOT.) SPIEGEL.

A. J. Wilmott, *Experimentelle Untersuchungen über Pflanzenassimilation und -respiration. XIV. Assimilation durch in verdünnten Lösungen von Dicarbonaten und Säuren untergetauchte Pflanzen. Eine verbesserte Bläschenzähltechnik.* Die Fehlerquellen bei dem bisherigen Verf., die CO_2 -Bläschen aus untergetauchten Wasserpflanzen zu zählen, werden erörtert. Um sie möglichst zu vermeiden, wird die Pflanze durch einen Kork, der das untere Ende eines mit destilliertem W. zu füllenden Glasrohrs verschließt, in ein gläsernes, mit ausgezogener u. umgebogener Spitze versehenes Gasentwicklungsröhrchen eingeführt und mit diesem und der oberen Korkfläche durch eine Wachsmischung luftdicht verkittet. Das weite Glasrohr geht in das Kulturgefäß durch eine Bohrung eines gut schließenden Korkes, der eine weitere, verschließbare Bohrung zur Einfüllung der Reagenzien besitzt. Mit Hilfe dieser Anordnung konnte an Elodea gezeigt werden, daß die in der Literatur beschriebene Entw. von CO_2 bei Ggw. verd. Säuren lediglich auf deren Freimachung aus CaCO_3 , das sich an der Oberfläche von in kalkhaltigem W. gewachsenen Pflanzen findet, zurückzuführen ist, und daß zugesetzte Lsgg. von Dicarbonaten ungefähr so viel CO_2 liefern, als der aus ihrer spontanen Zers. zu erwartenden CO_2 -Konz. entspricht. Das Vermögen zur aktiven Zers. der Dicarbonate haben die Pflanzen nicht. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. 301—27. 1/11. [28,6.] 1921.) SPIEGEL.

L.-E. Walbum, *Einfluß des Manganochlorids auf die Bildung von Diphtherietoxin.* Züchtet man Diphtheriebacillen auf einem Nährboden, der aus Bouillon, 1,5% Wittepepton, 0,5% NaCl u. 0,2% Invertzucker besteht, und setzt diesem 0,01 cem n. MnCl_2 -Lsg. auf 1000 cem Bouillon zu, so ist die Toxinb. um das Sechsfache vermehrt. Höhere Dosen vermindern die Toxinb. (C. r. soc. de biologie 85. 619—20. 23/7. [30/6.*] 1921. Inst. sérothérap. de l'État danois.) SCHMIDT.

L.-E. Walbum, *Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Bildung von Staphylolysin.* Setzt man zu einem Nährboden, auf dem Staphylokokken gezüchtet werden, entsprechende Mengen von Salzen der Metalle Mg, Mn, Ni, Cd, Au u. Pt, so findet verminderte B. von Staphylolysin statt; Salze verschiedener anderer Metalle, besonders Ca, haben hemmende Wrkg. (C. r. soc. de biologie 85. 376—77. 16/7. [2/6.*] 1921. Inst. sérothérap. de l'État danois.) SCHMIDT.

Richard Edwin Lee und C. A. Gilbert, *Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Vorgang der Desinfektion — ein Beitrag zur „mechanischen Theorie“ im Gegensatz zur „vitalistischen Theorie“.* Die bisher aufgestellten Theorien werden in „mechanistische“ u. „vitalistische“ eingeteilt. Der Vorgang der Desinfektion wird allgemein als ein Zeitprozeß angesehen, der vollständig analog einer chemischen Rk. ist; Mikroorganismen u. Desinfektionsmittel sind die entsprechenden Reagenzien. Es besteht eine logarithmische Beziehung zwischen Desinfektionsgeschwindigkeit u. Konz. Die Geschwindigkeit wird — in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz — auch von der Temp. beeinflußt. Wie bei einer unimolekularen Rk. ist das Verhältnis der an der Rk. teilnehmenden Moleküle in jedem Zeitraum

konstant, d. h. die Zahl der Bakterien u. die Molekülzahl des Desinfektionsmittels stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander. Die spezifische Wrkg. bestimmter Desinfektionsmittel erklärt sich ebenfalls einfach nach dem Massenwirkungsgesetz u. der chem. Affinität. Wenn also der Vorgang der Desinfektion vom Standpunkt einer chemischen Rk. aus betrachtet wird, wo Konz., Temp. u. chemische Affinität bestimmend wirken, so scheint man zur Annahme der „mechanischen Theorie“ kommen zu müssen. (Journ. Physical Chem. 22. 348—72. Mai. 1918.)

GERLACH.

H. Will, *Einige Mitteilungen über die Beeinflussung des Sporenbildungsvermögens durch das Auftragen der Hefe auf den trockenen Gipsblock*. Das in manchen Laboratorien übliche Auftragen der Hefekulturen auf den trockenen statt auf den (von unten her) angefeuchteten Gipsblock hat in $\frac{2}{3}$ der genau untersuchten Kulturen aller Wahrscheinlichkeit nach einen ungünstigen Einfluß auf B. von Sporen ausgeübt, was in der Hauptsache auf die Schwierigkeit der Verteilung in gleichmäßig dünner Schicht zurückgeführt wird. In der Arbeit ist die vom Vf. benutzte Untersuchungsart für den Nachweis der Sporenbildung genau angegeben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 471—80. 7/10. [Juni.] 1921. München.)

SPIEGEL.

H. Plagge, *Vergleichende Untersuchung über die gärungshemmende Wirkung einiger Chlorderivate des Methans, Äthans und Äthylens*. Äthylidenchlorid CH_2CHCl_2 , Äthylchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, Dichlormethan CH_2Cl_2 , Chlf. und Tetrachloräthan $\text{CHCl}_3\cdot\text{CHCl}_3$ sind für die Hefezelle giftig. Als Maß der Giftigkeit diente die Beeinflussung der Gärung. Die Wrkg. dieser Chlorverbb. hängt von der dargebotenen Giftmenge und der Dauer der Einw. ab. Die mit kleinen Dosen erzielte Gärungshemmung ist reversibel. Durch genügend große Giftmengen wird die Gärkraft völlig und dauernd vernichtet. Für den Grad der Wirksamkeit ist die Konz. der Gifte nicht ausschlaggebend. Zur Abtötung von 0,5 g Hefe sind erforderlich: 0,7932 g CH_2Cl_2 oder 0,5000 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ oder 0,2554 g $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ oder 0,2350 g CH_2CHCl_2 oder 0,1489 g Chlf. (Biochem. Ztschr. 118. 129—43. 27/6. [16/3] 1921. Berlin, Pharmak. Inst. d. Univ.)

OHLÉ.

Erich Beccard, *Beiträge zur Kenntnis der Sauerteiggärung*. Die Organismen, die die Sauerteiggärung bedingen, lassen sich auf durch Erhitzen sterilisierten Nährböden nicht isolieren, wohl aber auf durch Kerzenfiltration sterilisierten was. Mehlauszügen, bezw. auf festen Nährböden, die aus jenen durch Mischung mit geschmolzener u. bis auf unter 50° abgekühlter Gelatine- oder Agarlg. hergestellt sind. Auf diesem Wege wurden aus Sauerteig der Fabrik von E. SÖKELAND & SÖHNE in Berlin außer Hefe zwei Säurebildner isoliert (*Sauerteigbakterien*), die flüchtige Säure neben nichtflüchtiger in dem beim natürlichen Sauerteig gefundenen Verhältnis zu bilden vermögen u. in Reinkulturen mit der gefundenen Hefe gemeinsam Brote liefern, deren Aussehen, Geschmack u. Geruch völlig denen der mit dem Sauerteig selbst bereiteten Brote gleichen. Sie erzeugen aus Zuckern auch CO_2 und kleine Mengen A. und vermögen auch ohne Hefe n. Brotteiggärung zu erzeugen. Maltose wird von ihnen fast gleich zerlegt wie Dextrose, Lactose in den ersten Tagen erheblich langsamer, schließlich aber mit ähnlichem Säurebildungseffekt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 465—71. 7/10. 1921.)

SPIEGEL.

R. Appelmans, *Einfluß der Zucker auf die Indolproduktion*. Es wurden Unterss. in Nährböden ohne Zucker u. in solchen mit Glucose, Maltose, Saccharose, Lactose und Mannit angestellt. Bei *Colibacillen* findet sich im allgemeinen Parallelität zwischen der Hemmung der Indolb. und der Gärung mit Gasb., doch lieferten 2 Stämme in Ggw. von Saccharose trotz solcher, allerdings langsamer Gärung auch Indol. Gleiches zeigte sich bei *Proteus vulgaris*, *Pseudodysenteriebacillen* (außer in Ggw. von Glucose), *Cholera vibrionen*, *Vibrio septicus*. Zu beachten

ist, daß B. von Indol eintreten kann, wenn die gärfähige Substanz verbraucht ist, wodurch sich auch abweichende Ergebnisse anderer Forscher erklären lassen. (C. r. soc. de biologie 85. 725—27. 22/10. [8/10.*] 1921. Louvain, Inst. de bactériol.) SPIEGEL.

Paul Spehl, *Beitrag zum Studium der Säurefestigkeit des Kochschen Bacillus auf homogenen Kulturen*. Die Säurefestigkeit ist unabhängig von dem Alter der Kultur und der Zus. des Nährbodens. Dagegen wird sie weitgehend durch die bei der Fixation auf die Bakterien wirkenden Temp. beeinflusst. Erhitzt man 15 Min. auf 170—180°, so sind alle Bakterien mit Methylenblau blau gefärbt, dasselbe Bild bei 15 Min. langem Erhitzen auf 140—150°. Erniedrigt man die Temp. auf 105°, bzw. auf 60°, so erhält man Schwankungen, an manchen Tagen haben 50% der Bacillen den Farbstoff gehalten, an manchen Tagen sind nur 2—12% blau gefärbt. (C. r. soc. de biologie 84. 835—39. 7/5. [30/4.*] 1921. Brüssel, Lab. de pathol. gén. de l'Univ.) SCHMIDT.

P. Schoenholz und K. F. Meyer, *Die optimale Wasserstoffionenkonzentration für das Wachstum von B. typhosus und B. paratyphosus A und B. Experimente über Typhus-Paratyphusträger. II*. Die Wachstumsbreite des Typhusbacillus liegt zwischen $pH = 5,0$ und $8,6$, Optimum $6,8—7,0$ in salzfreier Bouillon, das bei alten Laboratoriumskulturen von Bacillenträgern deutlicher ausgesprochen ist als bei frischen Stämmen. Paratyphus A u. B zeigen ähnliches Verh. bei etwas größerer Alkalitoleranz. (Journ. of infect. dis. 28. 384—93. 1921. San Francisco, Univ. of California med. school; Ber. ges. Physiol. 9. 130. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

G.-J. Stefanopoulo, *Kultur der Spirochaete icterohaemorrhagiae auf einem vitaminhaltigen Nährboden*. An Stelle eines Nährbodens aus Kaninchen Serum schlägt Vf. folgendes vor: Blutkuchen von geronnenem Pferdeblut wird mit der doppelten Menge physiologischer NaCl-Lsg. gemischt, $\frac{1}{4}$ Stde. auf 80° erhitzt und nun zuerst durch ein Papierfilter, dann durch eine Chamberlandkerze filtriert. Darin zeigen die Spirochäten 4—6 Tage nach der Impfung stärkstes Wachstum, aber nie von derselben Dichte wie auf einem Nährboden mit Kaninchen Serum. Dagegen ist die Beständigkeit der Spirochäten auf dem Pferdeblut eine größere, Degenerationserscheinungen treten erst viel später auf. Um das Wachstum zu verstärken, kann man dem Nährboden $\frac{1}{30}$ Kaninchen Serum zusetzen, Zusatz von Pferdeserum hat verzögernde Wrkg. (C. r. soc. de biologie 84. 813—14. 7/5.* 1921. Inst. Pasteur.) SCHM.

Leon C. Havens und Margaret L. Taylor, *Über eine giftige Substanz, die bei Züchtung hämolytischer Streptokokken in einem besonderen Nährboden erhalten wurde*. Die B. eines Toxins, dessen Menge der Virulenz parallel geht und das antigene Eigenschaften besitzt, gelang in einem Nährboden (Fleischinfus mit destilliertem W. mit 1% Pepton, 1% Na_2HPO_4 und 0,5—1% Glucose, auf $pH = 8,0$ bis $8,2$ gebracht), wenn jedem Röhrchen (10 ccm Fl.) ein Stückchen steriler Kaninchenniere und 1 ccm defibriniertes Schaf- oder Kaninchenblut zugefügt wurde. (Amer. Journ. of Hyg. 1 311—20. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ. Jowa City, Univ. of Jowa; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 147—48. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Kurt Lantzsch, *Beitrag zur Kenntnis der Fluorescenzgruppe*. Vergleichende Unterss. der morphologischen Merkmale und einiger physiologisch-chemischer Wrkgg. von Fluorescenzstämmen. Von den Ergebnissen ist von chemischen Interesse, daß sämtliche Stämme sich als denitrifizierend erweisen. Die Länge der Entw. und die Quantität des verfügbaren Nitratsalzes sind für die Raschheit der Zers. ausschlaggebend. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 81—95. 15/10. 1921. München, Biolog. Vers.-Anst.) BERJU.

P. de Poorter und J. Maisin, *Beitrag zum Studium der Natur des bakteriophagen Prinzips*. Das Virus verträgt 3 Stdn. lange Erwärmung auf 60—65°,

wird aber bei 70° in 1 Stde. zerstört. Es wird nicht zerstört durch Einw. von Thymol, Kreolin, gesättigter NaF-Lsg., Ä., A. (50%ig.), Aceton und Cblf., wohl aber durch Phenol. Danach kann das bakteriophage Prinzip nicht in die Kategorie der Mikroben oder Vira gestellt werden, sondern nur zu den nichtorganisierten Substanzen. Es verhält sich wie ein Kolloid [nicht dialysierbar, durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt, durch Tierkohle adsorbiert]. Zu den Fetten oder Lipiden gehört es nicht, vielmehr zeigt es das Verb. von Eiweißkörpern. Es ähnelt durchaus den Diastasen, ist aber, weil die Menge der aktiven Substanz im Laufe der Rk. wechselt, wohl zu den *Enzymoiden* zu rechnen. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thérap. 25. 473—84. 1921. Louvain, Univ.; ausführl. Ref. Ber. ges. Physiol. 9. 141—42. Ref. VON GUTFELD.) SPIEGEL.

B. Bruynoghe und J. Maisin, *Zur Kenntnis von Mikroben, die gegenüber Bakteriophagen resistent geworden sind*. Werden Bakterien mit einem bakteriophagen Prinzip gemischt, so findet man nach 3—4 Tage einige resistente, sich weiter entwickelnde Formen. Impft man diese auf Bouillon in so wiederholten Abstrichen, daß von der bakteriophagen Lsg. nichts mehr nachgewiesen werden kann, so haben diese Kulturen ihre Resistenz nicht verloren, es läßt sich in ihnen aber auch kein gegen die Bakteriophagen gerichtetes Ferment nachweisen. (C. r. soc. de biologie 84. 847—48. 7/5. [30/4.*] 1921. Louvain, Inst. de bacteriol.) SCHMIDT.

F. d'Herelle und Eliava, *Einheitlichkeit des Bakteriophagen*. Über das *Lysin des Bakteriophagen*. (Vgl. D'HERELLE, C. r. soc. de biologie 84. 908; C. 1921. III. 489.) Im Serum, das nach Injektion von Kultur des Antishigabakteriophagen gewonnen wird, findet sich eine sensibilisierende Substanz, die auf alle anderen Bakteriophagen unabhängig von der Bakterienart, auf die sie einwirkten, spezifisch wirkt. — Fällt man eine Bakteriophagenkultur durch A. und läßt den Nd. 48 Stdn. mit der Fl. in Berührung, so erhält man in Sericerverss. keine Wrkg. mehr, aber der Nd. wirkt auf Bakterien lösend ein. Es wird daraus auf Existenz eines Lysins geschlossen, und die Erscheinung als weiterer Beweis für die Auffassung des Bakteriophagen als eines lebenden Virus betrachtet. (C. r. soc. de biologie 85. 701—2. 22/10.* 1921.) SPIEGEL.

B. Appelmans, *Der Bakteriophage im Organismus*. Der Bakteriophage wird auf dem Verdauungswege unter n. Verhältnissen nicht resorbiert. Injiziert, geht er schnell in die Blutbahn über und wird durch Harn und Kot wieder ausgeschieden, hält sich aber eine gewisse Zeit in der Milz, vielleicht bis zum Eingreifen antibakteriophager Stoffe. (C. r. soc. de biologie 85. 722—24. 22/10. [8/10.*] 1921. Louvain, Inst. de bactériol.) SPIEGEL.

J. de Necker, *Über die hindernde Wirkung des bakteriophagen Prinzips auf die Entwicklung der empfänglichen Mikroben*. Es werden Verss. beschrieben, aus deren Ergebnissen eine wirkliche Hinderung der Entw. empfänglicher Mikroben durch das bakteriophage Prinzip hervorgeht. Hierzu diente Ermittlung des Antigengehaltes sowohl durch Messung der Aktivität von mit n. und durch den Bakteriophagen beeinflusster Voldagsenkultur als auch durch Best. der Präzipitation und der Komplementablenkung. (C. r. soc. de biologie 85. 742—44. 22/10. [8/10.*] 1921. Louvain, Lab. de bactériol.) SPIEGEL.

W. F. Monfort und M. C. Perry, *Über einige aus natürlichen Wässern isolierte atypische Coli-Aerogenesformen*. Bericht über 391 aus verschiedenen Wässern gezüchtete Kulturen, welche sich nicht in die 4 Coli-Aerogenesgruppen einreihen lassen, sondern Zwischenformen von abweichender Methylrotrk. darstellen. (Illinois State Water Surv. Bull. 16. 208—17. [1918—19].) BORINSKI.

Margaret C. Perry und W. F. Monfort, *Über einige aus natürlichen Wässern isolierte sporenbildende Coli-Aerogenesformen*. Beschreibung von 5 aus verschiedenen Quellen stammenden Kulturen, die bis auf Sporenb. in jeder Hinsicht die Eigen-

schaften der Coli-Aerogensgruppe zeigen. Drei von ihnen sind methylrotpositiv, harnsäurenegativ, zwei methylrotnegativ, harnsäurepositiv, adonitnegativ. Über ihr Verb. gegenüber verschiedenen Zuckerarten, Glucose-Pepton-Phosphatnährboden von verschiedenen H-Konz., zu Lackmusmilch, zu Gelatine, ferner in bezug auf die Indol- und Nitratreduktion wird berichtet. (Illinois State Water Surv. Bull. 16. 223—29. [1918—19].)

BORINSKI.

N. Mutch und Jane Mutch, *Studien über die Bakterien des Darmkanals*. Die Unterss. am Lebenden ergaben im ganzen Darmkanal Streptokokken (in kurzen und langen Ketten), die sich durch beträchtliche Wachstumsbeschleunigung in Bouillon mit 2% Zucker (Glucose, Maltose, Saccharose, Lactose, Salicin) von anderen Arten unterscheiden. Sie treten schon in der Mundhöhle auf und nehmen im Darm von oben nach unten zu ab, da Ggw. gärungsfähiger Kohlenhydrate Vorbedingung für ihr Überwiegen ist. Bei Darmerkrankungen mit Verstopfung wuchern sie üppig, noch in den unteren Abschnitten. Das Verhältnis zwischen ihnen und den Colibacillen hängt auch von der [H⁺] ab. (New York med. Journ. 113. 713 bis 721. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 70—71. Ref. VAN DER REIS.)

SPIEGEL.

3. Tierchemie.

Gabriel Bertrand und E. Vladesco, *Über die Ursachen der Änderung des Zinkgehaltes bei den Wirbeltieren: Einfluß des Alters*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 768; C. 1921. III. 183.) Der Gehalt an Zn im Körper ist nach der Geburt oder bald danach am höchsten, nimmt dann langsam ab und steigt im Alter wieder etwas an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 736—39. 20/8. [8/7.] 1921.)

ARON.

J. E. Pichon-Vendeuil, *Über die Aminosäuren der Milch*. Der Versuch Aminosäuren in der Kuhmilch durch Formoltitration oder mittels HNO₃ nachzuweisen, verläuft ergebnislos; es zeigt sich jedoch, daß das Filtrat der Eiweißfällung je nach dem angewandten Reagens wechselnde Mengen N enthält, welche bei essigsäurem 65%ig. A. 0,250 g, bei Phosphorwolframsäure 0,172 g, bei Trichloressigsäure 0,140 g, bei Silicowolframsäure 0,040 g pro Liter betragen. H₂SO₄ ist auch in der Kälte nicht anwendbar, da sie eine deutliche Spaltung der Protein-substanz bewirkt. Zur Aufklärung dieser ll. N-Verb. erwies sich am geeignetsten das mit 1%ig. Essigsäure versetzte alkoh. Filtrat von 65%ig. A., dessen Eindampfrückstand in Ggw. von Soda mit Mercuriacetat bis zum Auftreten einer orangefarbenen Fällung versetzt, mit H₂S gereinigt u. umkrystallisiert wird. Aus 1 l Milch werden so 1,0 bis 1,045 g eines krystallisierten Prod. erhalten, aus dem durch passende Extraktion 65,25% Glykokoll (entsprechend 0,065% in der Milch), 9,00% Tyrosin (0,0090%), 0,18% Leucin (0,0092%), 1,98% Aspartinsäure (0,0020%) u. 5,37% Glutaminsäure (0,0054%), isoliert wurden. Da annähernd gleiche Mengen auch nach vorheriger Neutralisation erhalten werden, ist anzunehmen, daß diese Aminosäuren nicht aus Polypeptiden stammen. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 360—67. Juli. 404—13. August/September 1921.)

MANZ.

Hans Przibram, Jan Dembowski und Leonore Brecher, *Einwirkung der Tyrosinase auf „Dopa“ (zugleich: Ursachen tierischer Farbbildung. IV.)* Dopa (Dioxyphenylalanin) schwärzt sich zwar, entsprechend den Angaben BLOCHS, durch Extrakte aus Wirbeltieren rascher als Tyrosin; dasselbe tritt aber auch bei sehr geringem Zusatz von Alkali ein, so daß die Schwärzung durch die Wirbeltierextrakte auf das zur Extraktion verwendete Alkali (0,05% NaOH) zurückzuführen sein dürfte. Mit sauren Extrakten färbte sich Dopa viel schwächer als bei Zusatz von Alkali oder auch spontan. Die verschiedene Schwärzung einzelner Hautstellen durch Dopa braucht daher nicht auf V. oder Fehlen einer Oxydase bezogen zu

werden, sondern dürfte auf verschiedener (mehr saurer oder alkal.) Rk. der betreffenden Hautstellen beruhen. Gleichkonz. Lsgg. von Dopa und Tyrosin werden durch was. Lsg. von Tyrosinase aus Schmetterlingspuppen oder Halimasch gleich rasch geschwärzt. Auch sonst spricht nichts dafür, daß als Chromogen der Wirbeltiere im Gegensatz zu den Wirbellosen Dioxyphenylalanin anzusehen sei. Schließlich ist es auch v. FÜRTH bei neuen, auf Veranlassung der Vff. angestellten Verss. gelungen, im Gegensatz zu seinem früheren negativen Ergebnis *Tyrosin im Chromogen des Puppenblutes* nachzuweisen. (Arch. f. Entwicklungsmechan. d. Organismen 48. 140—65. 1921. Wien, Biol. Versuchsanst. der Akad. d. Wiss.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 35—37. Ref. BRECHER.) SPIEGEL.

K. Felix, Über Eiweißderivate basischer Natur. Bei der Darst. von Histon aus Darmschleimbaut durch Extraktion eines mit A. und Ä. entfetteten Trockenpräparates mit verd. HCl und Fällen des Extraktes mit A. + H_2SO_4 oder Zusatz von NaCl verbleibt in den histonfreien Filtraten ein basischer Körper, welcher mit Na-Pikrat und Phosphorwolframsäure Ndd. bildet. Zur Isolierung versetzt man die Filtrate mit Na-Pikrat bis zur bleibenden Trübung. Das ausgefallene schmierige Filtrat wird mit H_2SO_4 + Ä. von Pikrinsäure befreit und die H_2SO_4 -Verb. zerlegt und in das Carbonat übergeführt, das stark alkal. reagiert. Dasselbe Carbonat ließ sich in der üblichen Weise mit Phosphorwolframsäure isolieren, das daraus dargestellte Sulfat reagiert sauer und bildet ein hygroskopisches, gelbes Pulver. Biuretrk. rotviolett. PAULYsche Diazork. stark positiv. MILLONS Rk. und Glyoxylsäurerk. negativ. Mit NaOH, NH_3 , konz. HNO_3 und $K_3Fe(CN)_6$ entsteht kein Nd., mit Nucleinsäure und Wittepepton auch nicht. Durch Trypsin erfolgt kein Abbau. N-Gehalt 14,58%, davon 30% als freier Amino-N. vorhanden. Nach der Hydrolyse mit H_2SO_4 beträgt der Amino-N 84% des Gesamt-N. Gehalt an Hexonbasen-N ca. 54% des Gesamt-N, davon entfallen 26,4% auf Arginin, 11% auf Histidin, 17% auf Lysin. Am ehesten gleicht das Prod. dem Histozepton, von dem es sich jedoch durch die Abwesenheit von Tyrosin unterscheidet. — Aus Lymphknoten und der Thymusdrüse konnte eine ähnliche Substanz isoliert werden, wie aus der Darmschleimbaut, doch fehlt ihr die Diazork. Bei der aus dem Lymphknoten isolierten Substanz entfallen auf Arginin 14%, auf Lysin 27% des Gesamt-N. Wahrscheinlich handelt es sich sowohl bei dem aus Darmschleimbaut wie aus dem Lymphknoten isolierten Körper um basenreiche Eiweißspaltprod. von Zellproteinen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 150—63. 26/9. [25/7.] 1921. Heidelberg, Inst. f. Eiweißforschung.) GUGGENHEIM.

Alexander Pringle Jameson und William Ringrose Gelston Atkins, Zur Physiologie des Seidenwurmes. Die H-Konz. des Blutes und der Seidendrüse des Seidenwurms beträgt $pH = 6,8$, die seines stark alkal. Verdauungssekretes $pH = 9,0-9,8$ und die seines Enddarminhaltes $pH = 8,4$. Der Darm des Seidenspinners reagiert sauer; $pH = 5,2-5,8$. — Im Verdauungssekret des Seidenwurms fand sich eine besondere, bei stark alkal. Rk. wirksame *Diastase*, ferner eine *Maltase* und eine *Katalase*. Im Blut fand sich eine schwachwirkende *Maltase*, eine kräftigere *Invertase* u. eine *Katalase*. Oxydasen wurden vermißt. (Biochemical Journ. 15. 209—12. [17/2. 1921.] Ind. Regierung, Landwirtschaftsrat.) ARON.

John Addyman Gardiner, Über die Zusammensetzung des Unverseifbaren im Ätherextrakt menschlicher Faeces. Der Kot von Pflanzenfressern enthält beträchtliche Mengen nicht krystallisierbarer unverseifbarer Substanz, hauptsächlich in Form eines rötlichen Öles. Ein solches Öl (von Kaninchen) zeigte sich sehr beständig und konnte bei 1 mm Druck bis zum Schluß der Zers. destilliert werden; Hauptfraktionen gingen über bei 98, 164—168, 215—220 u. 260—265°. Sie gaben mehr oder weniger cholesterinähnliche Rkk. nach LIEBERMANN-BURCHARDT. Die größere vierte Fraktion hatte annähernd die Zus. des Cholesterins, blieb aber selbst

bei 10-jährigem Stehen eine vollkommen durchsichtige, glasige M. — Auch in dem Unverseifbaren des Menschenkotes findet sich neben kristallinischen Sterinen eine beträchtliche Menge nichtkristallisierbarer Öle. Um zu prüfen, ob hier eine Dest. unter vermindertem Druck oder mit überhitztem Dampf ohne Zers. vorgenommen werden könne, wurden bekannte Sterine für sich solcher Behandlung unterworfen. *Cholesterin* lieferte bei Dest. mit überhitztem Dampf (die Vakuumdest. ist bekannt) aus den verschiedenen Fraktionen nach Umkristallisieren aus A. reines Prod. von etwas höherem F. u. $[\alpha]_D^{20}$ als das Ausgangsmaterial. *Coprosterin* destilliert unter ca. 0,1 mm Druck bei 220–225°; das Destillat gab nach Umkristallisieren aus Aceton (F. der Hauptfraktion 107°) richtige $[\alpha]_D^{20}$ u. Acetat u. Benzoat von n. Eigenschaften. Neu dargestellt wurden folgende Ester: *Chloracetat*, nadelförmige Krystalle (aus Essigester), F. 145–146°, $[\alpha]_D^{18} = +20,6^\circ$. *Bromisovalerianat*, kristallisiert aus Essigester + A. oder Chlf. + A., F. 103–104°, $[\alpha]_D^{18} = +18,47^\circ$. *Stearat*, fast unl. in h. A., kristallisiert aus Essigester und Aceton, F. 69–70°, beim E. schwach gelbgrünes Farbenspiel, $[\alpha]_D^{18} = +14,02^\circ$ (in Chlf.). *Palmitat*, hexagonale Tafeln (aus Essigester oder Aceton), swl. in CH_4O . F. 65°, beim E. schwaches Farbenspiel. *Laurat*, glänzende Blättchen (u. Mk. flache, hexagonale Tafeln) aus Essigester, F. 61–62°, in A. leichter l. als die vorigen. — ψ -*Coprosterin* destilliert unter 1 mm bei ca. 210–220° ohne Zers., mit überhitztem Dampf bei 214–222°. Das in letzterer Art destillierte Prod. hatte nach Umkristallisieren aus A., Aceton, PAc., zuletzt aus A. und Essigester etwas höheren F. (Sintern bei 120°, trübe Fl. bei 123°, klar bei 125°) u. niedrigeres $[\alpha]$ ($[\alpha]_D^{14} = +28,84^\circ$) als von DARÉ u. GARDNER, sowie von WINDAUS angegeben. Die Ester kristallisieren weniger leicht als diejenigen des Coprosterins. Die folgenden dürften neu sein: *Chloracetat*, glänzende Tafeln oder flache Nadeln, F. 68,5–69°. *Stearat*, F. 62–63°, $[\alpha]_D^{18} = +28,89^\circ$ (in Chlf.). *Laurat*, F. 38–39°, $[\alpha]_D^{18} = +28,43^\circ$.

Das Unverseifbare aus dem äth. Extrakt einer großen Menge Menschenkot wurde so weit wie möglich kristallisiert, die rohe Krystallm. erst mit überhitztem Dampf, dann unter 1 mm Druck destilliert. Es fand sich hauptsächlich *Coprosterin* neben einer kleinen Menge durch Digonin fällbarer Substanz, vermutlich β -*Cholestanol*. In ähnlicher Weise wurde das nicht kristallisierbare Öl behandelt. Es wurden daraus erhalten *Cholesterin*, β -*Cholestanol*, *Cetylalkohol* neben einem anderen höheren Alkohol, eine glasige M., die anscheinend ein Gemisch verschiedener Sterine, gesättigter und ungesättigter, und anderer Stoffe darstellt. Bei der Dest. mit Wasserdampf gab das Destillat mit dem kondensierten W. sehr beständige Emulsionen. — Unterss. mit dem Kote Erwachsener, kleiner Kinder, sowie von Soldaten bei bekannter Kost gaben ähnliche Ergebnisse wie diejenigen mit Mischkost. — Verss. den Ursprung des „Faekalwaxes“ aufzuklären, blieben bisher erfolglos. (Biochem. Journ. 15. 244–73. [28/2.] 1921. South Kensington, Univ. of London, Physiol. Lab.)

SPIEGEL.

G. Zotta, *Über die Züchtung von Leptomonas pyrrocoris auf dem Nährboden N. N. N.* Aus dem Blut der Wanze kann *Leptomonas pyrrocoris* leicht auf dem Nährboden N. N. N. gezüchtet werden. Dabei beobachtet man eine Umwandlungsperiode, wo die Flagellaten sich am Grunde ansammeln und die in der Literatur schon beschriebenen „Gerstenkörner“ bilden. Sie sammeln sich in Häufchen an und vermehren sich lebhaft. Die Jungen entwickeln sich direkt und schnell zu den im Blut der infizierten Wanze beobachteten nadelförmigen Formen. (C. r. soc. de biologie 84. 822–24. 7/5*. 1921. Inst. Pasteur.)

SCHMIDT.

4. Tierphysiologie.

W. E. Ringer, *Einfluß der Reaktion auf die Wirkung des Trypsins*. I. Mitteilung. Die lösende Wrkg. des Trypsins auf Fibrin ist sehr von der [H] ab-

hängig: Eine eigentliche optimale Rk. gibt es aber nicht. Je alkalischer die Rk., desto kräftiger die Trypsinwirkung, der aber durch die Trypsinzerstörung eine Grenze gesetzt wird. Bei der hier gebrauchten Versuchsanordnung — kurz dauernde Verdauung von Spiritblau-Fibrin und colorimetrische Messung der Verdauungsflüssigkeit bei 37° — konnte eine optimale Wrkg. bei $p_{\text{H}} = 11,3$ erhalten werden. Bei längerer Versuchsdauer ist nur bei viel niedrigerem p_{H} , etwa 8 oder 9, noch eine merkliche Wrkg. zu erwarten. Trypsin wird in stark sauren Lsgg. ($p_{\text{H}} = 1,4$) zerstört, bei nicht stark saurer Rk., $p_{\text{H}} = 3,15$ (37°) ist es haltbar, bei größerem p_{H} findet immer stärkere Inaktivierung statt, bis das Enzym bei $p_{\text{H}} = 12$ beinahe augenblicklich zerstört wird. Die Quellung des ungel. Eiweißes ist zweifelsohne für den Lösungsvorgang von großer Bedeutung. Jedoch liegt die Rk. der maximalen Quellung (p_{H} etwa = 12,3) in dem Gebiete, wo Trypsin fast momentan vernichtet wird. Die Schutzwrkg. des Eiweißes auf Trypsin ist nur eine scheinbare und beruht auf Alkalibindung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 107—28. 26/9. [18/7.] 1921. Utrecht, Lab. f. physiol. Chem. der Univ.) GUGGENHEIM.

Gunnar Ahlgren, *Über die spontanreduzierende Einwirkung der Muskulatur auf Methylenblau. Ein Beitrag zur Physiologie der Dehydrogenasen.* Durch Vermittlung gewisser, im Gewebe vorhandener Oxydationsenzyme, der *Dehydrogenasen* (THUNBERG), werden von gewissen Stoffen, *Wasserstoffdonatoren*, auf jedes Molekül Methylenblau 2 Atome H überführt. Hierbei geht Methylenblau in die Leukoverb. über und spielt bei der Rk. dieselbe Rolle als H-Acceptor wie O_2 physiologisch in den Geweben. Jedem Stoff, der als typische Donatorsubstanz dienen kann, entspricht eine auf ihn spezifisch eingestellte *Dehydrogenase*. Die reduzierende Kraft der Muskulatur wird bestimmt, indem man eine bestimmte Menge dieser auf eine bekannte Menge Methylenblau im Vakuum einwirken läßt u. die bis zur vollkommenen Entfärbung erforderliche Zeit mißt. — Die rote Muskulatur von Kaninchen und Tauben hat eine größere Reduktionskraft als die weiße. Das Reduktionsvermögen der Herzmuskulatur übersteigt weit das der Skelettmuskulatur. Bei Fröschen hat die Muskulatur der Winterfrösche das geringste, die der Frühlingsfrösche ein größeres und die der Sommerfrösche das höchste Reduktionsvermögen. Zusatz von Na-Succinat, sowie Tetanisierung steigert die Reduktionskraft der Muskulatur der Frühlings-, aber nicht der Sommerfrösche. Von den verschiedenen Tierarten haben die Säugetiere die höchste Reduktionskraft, es folgen Schlange und Frosch, dann Auster, Hummer u. die Fische, zuletzt die Würmer. (Skand. Arch. f. Physiol. 41. 1—30. Juli 1921. [1/9. 1920.] Lund [Schweden], Physiol. Inst.) ARON.

Erik Ohlsson, *Die Abhängigkeit der Wirkung der Succinodehydrogenase von der Wasserstoffionenkonzentration.* Das Enzym (vgl. AHLGREN, Skand. Arch. f. Physiol. 41. 1; vorat. Ref.) wurde durch Schütteln ausgewaschenen u. zermahleneu Pferdefleisches mit einer 1/15 mol. Na_2HPO_4 -Lsg. u. Filtrieren in Form einer Lsg. gewonnen, die sich bei 5—10° unter Zusatz von Toluol gut hielt. Zu den Versg. ließ Vf. das Enzym im Vakuum auf eine Lsg. von bernsteinsaurem K u. Methylenblau im Thermostaten wirken und beobachtete die Zeit, die bis zur Abnahme der Konz. des Methylenblaus (Vergleich mit 3 Vergleichsröhren niedrigerer Methylenblaukonz.) verstrich. Nach der Beendigung wurde die p_{H} elektrometrisch bestimmt. Der enzymatische Prozeß hat ein Maximum ungefähr bei $p_{\text{H}} = 8,7$; und bei einer Temp. von 45°; höhere Temp. wirken schädlich; bei 55° wird das Enzym inaktiv. Die Geschwindigkeit der Rk. ist unabhängig von der Konz. der beiden reagierenden Stoffe, wenn diese einen gewissen Minimalwert übersteigen. Der Einfluß der H-Konz. auf die Enzymwrkg. läßt sich nach den von MICHAELIS gegebenen Anschauungen nicht deuten. (Skand. Arch. f. Physiol. 41. 77—100. Juli 1921. [26/11. 1920.] Lund [Schweden], Physiol. Inst.) ARON.

Emil Baur und Eugen Herzfeld, Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang. Nach HERZFELD besitzen die Abbauprodukte der Eiweiße proteolytische Eigenschaften, u. die proteolytischen Fermente die Eigenschaften von Eiweißabbauprodukten. Es müßte daher eine peptische oder tryptische Verdauung, die an einer Stelle eingeleitet wird, eine räumliche Ausbreitung erfahren. Vers. mit Milch lassen annehmen, daß eine Reizleitung besteht. — Bei der Gerinnung der Milch ist die *Gerinnungsgeschwindigkeit* eine *Funktion der Konz. von Casein (C), Lab (L), H-Ion (H') u. Ca-Ion (Ca'')*, u. es gilt

$$-dC = \text{prop. } f[(L) \cdot (C) \cdot (H') \cdot (Ca'')] dt.$$

Sind für eine gegebene Milch (H'), (C) u. (Ca'') konstant, so gilt $L \cdot T = \text{konst.}$ Hierbei ist aber auf eine eventuelle Fermentadsorption bei der Koagulation zu achten, die gelegentlich beobachtet worden ist. Vf. geben genaue Beschreibung der Anordnung der Vers., deren Resultat ist: es findet tatsächlich eine autokatalytische Neubildung von Lab in der Milch statt, denn die Gerinnungszeiten folgen nicht dem angegebenen Gesetz; ihre Kurven weichen in bestimmter Höhe nach unten ab. — Ein weiterer Vers. zeigt, daß eine Reizleitung stattfindet, u. die Fortbewegung der Gerinnung in einer Capillare größer ist als eine gewöhnliche Diffusion. Nach R. LUTHER ist die *Ausbreitungsgeschwindigkeit* $v = a \sqrt{K \cdot D \cdot C}$, wo a ein dimensionsloser Koeffizient, K eine Reaktionskonstante, D eine Diffusionskonstante, u. C eine Konzentration bedeutet. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 460—73. [23/7. 1921.] Zürich, Phys.-chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule.) GERLACH.

Robert Mc Carrison, Beobachtungen über die Wirkung von Fettübermaß auf das Wachstum und die Metamorphose von Kaulquappen. Einer Grundnahrung von 85 Tln. Mehl und 15 Tln. Caseinogen, neben der frischer Froschlattich gereicht wurde, wurden Butter, Speck, Cocosnußöl, Leinsamenöl, Lebertran oder Erdnußöl im Verhältnis 1 : 1 zugesetzt. Sie verursachten in dieser Menge sämtlich erhebliche Verzögerung des Wachstums, die außer bei den beiden letzten durch Zugabe von 0,5—1 mg J (in KJ-Lsg.) kompensiert werden konnte. Die n. Geschwindigkeit der Metamorphose wird durch die festeren Fette wenig beeinflußt, durch die fl. und weniger gesättigten aber verringert, wobei wieder der gleiche Einfluß von J sich zeigte. Die durch hohe J-Gaben zu bewirkende abnorme Metamorphose wird durch hohe Buttergabe beträchtlich beschleunigt, weniger durch eine solche von Cocosnußöl, deutlich verzögert durch solche von Lebertran. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 92. 295—303. 1/11. [10/6.] 1921. Univ. of Oxford, Physiol. Dep.) SPIEGEL.

Gladys Annie Hartwell, Der ungünstige Einfluß eines Übermaßes von Eiweiß auf die Milchsekretion. Im Verfolg früherer Beobachtungen (Biochemical Journ. 15. 140; C. 1921. III. 738) wird festgestellt, daß Zugabe der verschiedenen Eiweißstoffe zur Nahrung der säugenden Rattenmutter bei den Jungen Erregungszustände, dann Krämpfe und schließlich Tod herbeiführen kann. Je besser das Eiweiß ist, um so drastischer ist die Wrkg. Vf. vermutet, daß eine Störung der Milchsekretion mit Veränderung der Milchzus. als Ursache aufzufassen ist. (Lancet 200. 1240. 1921. Kensington, King's coll. for women; Ber. ges. Physiol. 9. 59. Ref. SCHEUNERT.) SP.

E. Rothlin, Die physiologischen Grundlagen des Ernährungsproblems. Zusammenfassender Vortrag unter Hinweis auf die qualitativen Anforderungen an die Nahrung: vollständige Eiweißkörper, Fette, Kohlenhydrate, sog. accessorische Nahrungsstoffe und ein bestimmtes zusammengesetztes Gemisch von Mineralsalzen. (Chem.-Ztg. Naturw. Umschau 10. 129—35. Sept. [26/2.*] 1921. Zürich) ARON.

Arthur Dighton Stammers, Fütterungsversuche in bezug auf Vitamine A und B. I. Der Wert dampfdestillierten Palmkernöls als Kontrollfett. II. Weizenkleie als eine Quelle der Vitamine A und B. (Brit. Medical Journal 1920. II. 951;

C. 1921. I. 460.) Palmkernöl, 3—4 Std. bei 230—260° im Dampf destilliert, war völlig frei von dem Vitamin A. Weizenkleie enthielt Vitamin A, da bei Zusatz von Kleie zu der Palmkernöl enthaltenden Grundmischung die Ratten an Gewicht zunahm, während dies bei der Grundkost allein nicht der Fall war. Mit Kleie u. Palmkernöl zur Grundkost gefütterte Ratten zeigten keine Ausfallserscheinungen, nahmen aber nicht n. zu; ihre Gewichtszunahme war nicht wesentlich schlechter als die von Vergleichstieren, welche an Stelle des Palmkernöls Butter von stallgefütterten Kühen erhielten. (Biochemical Journ. 15. 489—93. [9/6. 1921.] Port Sunlight, Ernährungs-Lab.)

ARON.

Barnett Sure und J. W. Read, *Biologische Analyse der Samen der Georgia Samtbohne, Stizolobium deeringianum*. Verfütterung der Samen der frühreifen bunten Varietät an junge Ratten erwies sich als schädlich, wenn die Samenmenge 40% der Gesamtration überstieg, wahrscheinlich infolge ihres Gehaltes an Dioxyphenylalanin (vgl. MILLER, Journ. Biol. Chem. 44. 481; C. 1921. I. 456). Durch Behandlung der Samen im Autoklaven bei einem Druck von 15 lbs kann die schädliche Wrkg. des Samens so weit herabgemindert werden, daß die Beimengung desselben bis auf 60% der Ration erhöht werden kann. Die Samen enthalten viel fettlösliches Vitamin, das nach einstündiger Behandlung im Autoklaven bei einem Druck von 15 lbs sehr beständig ist. In W. l. Vitamin ist nur in geringer Konz. in den enthülsten Samen enthalten. Die Proteine und Salze der Samtbohne wurden als unzureichend für die Unterhaltung eines n. Wachstums gefunden. (Journ. Agric. Research 22. 5—16. 1/10. 1921. Arkansas, Agric. Exper. Stat.)

BERJU.

Arthur Harden und Robert Robison, *Die antiskorbutischen Eigenschaften konzentrierter Fruchtsäfte*. IV. Teil. (III. vgl. Biochemical Journ. 14. 171; C. 1920. III. 102) Während bei Zimmertemp. aufbewahrter eingetrockneter Citronensaft in 2 Jahren nur etwa die Hälfte seiner antiskorbutischen Kraft verlor, zeigte eine bei 29° etwa 14 Monate aufbewahrte Probe kaum noch Reste einer solchen Wrkg. (Biochemical Journ. 15. 521—22. [27/7. 1921.]

ARON.

Rulf Gullichsen und J. L. Soisalon-Soininen, *Über die Kohlenstoffabgabe des Menschen beim Echten und Ringen*. Berechnet auf 70 kg Körpergewicht u. Stde., wurden folgende Durchschnittswerte festgestellt: Florettfechten 52,5 g C = 578 Cal., Säbelfechten 55,3 g C = 608 Cal., Ringkampf 78,4 g C = 862 Cal. (Skand. Arch. f. Physiol. 41. 188—94. Juli. [10./1.] 1921. Helsingfors, Physiol. Univ.-Inst.)

ARON.

Philip A. Shaffer, „Antiketogenesis“. I. *Eine Analogie in vitro*. Acetessigsäure wird in vitro in alkal. Lsg. durch H₂O₂ sehr langsam, bei Ggw. von Traubenzucker oder anderer „ketolytischer“ Stoffen selbst bei Zimmertemp. schnell zerstört. Gleichzeitig wird der Zucker oxydativ entfernt. Fruchtzucker und Glycerin wirken ebenso wie Glucose, Milchsäure nicht. — Zunehmende Alkalinität, Temp.-Erhöhung und größerer Gehalt an ketolytischen Stoffen steigert die Zerstörung der Acetessigsäure. — Glucose scheint zunächst durch Alkali in ein leichter oxydables Deriv. umgewandelt zu werden, das sich mit Acetessigsäure kuppelt. — Diese in vitro beobachtete Rk. dürfte eine Erklärung geben für die Verminderung oder Hinderung der Acetonkörperentstehung beim Hungernden oder Diabetiker durch Traubenzuckergabe. (Journ. Biol. Chem. 47. 433—48. Juli. [31/5.] 1921. St. Louis, Washington Univ.)

MÜLLER.

Philip A. Shaffer, „Antiketogenesis“. II. *Das Gleichgewicht von ketogenetischen und antiketogenetischen Kräften*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 433; vorst. Ref.) Nach MAGNUS-LEVY entstehen 36 g Oxybuttersäure aus 100 g Fett. Nimmt man 874 als Mol.-Gew. des Fettes, so kann 1 g Fett = 0,00343 g-Mol ketonbildende Fettsäure = 0,35 g Acetessigsäure bilden. 1 g Eiweiß-N liefert nach BAER und BLUM, EMBDEN, LUSK 0,01 g Mol ketonbildender Fettsäure. Fast derselbe Wert gilt für die Summe der wichtigsten Aminosäuren und Tryptophan aus dem Eiweiß.

— Der die Ketonb. hindernde Wert der Kohlenhydrate ist nach den Verss. des Vf. äquimolekular, also 1 g Traubenzucker = 0,00556; 1 g Stärke = 0,00618 g-Mol. Bei Eiweiß beträgt die Ketonhinderung für 1 g Harn-N 0,02 g-Mol, für Fett oder Glycerin 0,00057 g-Mol. — Wenn man nun die Summe der ketonbildenden und der ketonhindernden Stoffe durcheinander dividiert, kann man bei bekannten kohlenhydratarmen Kostarten dem Experiment entsprechende Zahlen errechnen {vgl. Verss. von (ZELLER, Arch. f. Anat. u. Phys. (WALDEYER-RUBNER). Physiol. Abt. 1914. 213 und LANG, Journ. Biol. Chem. 9. 456; C. 1914. II. 650)} und findet eine geringe oder keine Acetonb. Das letztere tritt ein, wenn der Bruch der ketonbildenden zu Ketonb. hindernden Stoffen = 1 ist. Auch in einem Fall von schwerem Diabetes mit Acidose konnte Übereinstimmung mit den Oxybuttersäurezahlen des Stoffwechselfers. erhalten werden. — Somit hängt die Acetonb. bei n. hungernden oder diabetischen Menschen allein von diesem Verhältnis ab. (Journ. Biol. Chem. 47. 449—72. Juli. [31/5.] 1921. St. Louis, Washington Univ.) MÜLLER.

C. F. Langworthy und Arthur D. Holmes, *Die Wirkung verschiedener Ausmahlung auf die Verdaulichkeit der Weizenmehle*. Ergebnisse der im Jahre 1917 ausgeführten Ausmahlungsverss. mit Brot, welches mit Mehlen verschiedenen Ausmahlungsgrades hergestellt worden war. Die Verdaulichkeit des Eiweißes und der Kohlenhydrate des bis zu 70% ausgemahlene Mehles war, bezw. 90,1 und 99,9%. Bis zu 85% ausgemahlene Mehl ergab ein Brot mit 87,1% verdaulichem Eiweiß und 98,5% verdaulichen Kohlenhydraten. Von dem im Vollkornbrot enthaltenen Eiweiß und Kohlenhydraten waren 84,2% Protein und 94,5% Kohlenhydrate verdaulich. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 119—23. April. [16/2*] 1921. Office of Home Economics U. S. Dep. of Agric.) BERJU.

Azzo Azzi, *Untersuchungen über die Energiebilanz des Frosches unter pathologischen Bedingungen*. Nach bakterieller Infektion (Bakterien aus Faeces von Scyllium stellare) nahm der Energieumsatz zu, um dann teils bis zum Tode abzusinken, teils bis zur Agone oder einem während der Erkrankung eintretenden Kollaps bestehen zu bleiben. Energieumsatz und O₂-Verbrauch bewegen sich zwar stets im gleichen Sinne, aber nicht vollkommen parallel (Schwanken des calorischen Wertes von O₂). Peptoninjektion führte ohne Hyperthermie zu vorübergehender Steigerung des Umsatzes. (Arch. di Fisiol. 18. 49—66. 1920. Napoli, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 67—68. Ref. LOEVY.) SPIEGEL.

Gertrud Baumgardt, *Über den Einfluß des Basen-Säurenverhältnisses in der Nahrung auf den Stoff- und Kraftwechsel des Kindes*. Weder der N-Stoffwechsel, noch der Krafthaushalt der Kinder wurde durch weitestgehende Verschiedenheit des Basen-Säureverhältnisses in der Nahrung beeinflusst. (Arch. f. Kinderheilk. 69. 209—38. 1921. Rummelsburg, Waisenhaus der Stadt Berlin; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 61. Ref. KAPFFHAMMER.) SPIEGEL.

Léon Blum, E. Anbel und René Hausknecht, *Die Schwankungen im Gehalt des Blutes und der Körperflüssigkeiten an Natrium und Kalium nach der Verdauung von Natrium- und Kaliumsalzen*. Unter n. Verhältnissen stehen Na und K im Blut in Wechselwrkg. und in einem konstanten Verhältnis. Unter pathologischen Bedingungen treten große Schwankungen auf, und die andern Kationen, besonders Ca und Mg, müssen berücksichtigt werden. Unter n. Verhältnissen und bei Diabetikern steigt nach Einnahme größerer Mengen von Na-Salzen, besonders NaHCO₃, der Na-Gehalt des Blutes und sinkt der K-Gehalt. Das gleiche gilt für den umgekehrten Fall. In der Ascitesfl. steigt nach Einnahme von KCl der K-Gehalt, zu gleicher Zeit sinkt der Na-Gehalt, wenn die Nierenfunktion n. ist. Wenn dagegen die Diurese mangelhaft ist, steigt gleichzeitig mit dem K-Gehalt die Menge Na. (C. r. soc. de biologie 85. 498—500. 23/7. [8/7.*] 1921. Straßburg, Clinique med. B.) SCHM.

Luigi Conti, *Die Ausscheidung von Magnesium und Calcium unter dem Einfluß von Magnesiumsulfat*. Von bei konstanter Diät zugeführten 4 g Mg (als $MgSO_4$) erschienen im Harn nur 0,14, bzw. 0,06 g, u. zwar erst nach 1—2 Tagen; gleichzeitig stieg auch Ca im Harn deutlich an. (Biochim. e Terap. apertif. 8. 108—19. 1921. Bologna, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 154. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

Armas Ruotsalainen, *Zur Kenntnis des Eiweißansatzes beim wachsenden Kind*. Wachsenden Kindern wurde zu einer Grundkost periodenweis in isodynamen Mengen Eiweiß oder Fett oder Zucker zugelegt. Die N-Retention war bei Zugabe von Eiweiß größer als bei Zugabe von Fett oder Zucker; wurde die Eiweißmenge der Kost auf die Hälfte vermindert und durch die isodyname Menge Zucker ersetzt, so blieb die N-Retention bestehen, sie entsprach also einem tatsächlichen Eiweißansatz. Die absol. Eiweißmenge in der Kost hat für den Eiweißansatz beim wachsenden Kinde eine nicht geringe Bedeutung. — Bei Knaben im Alter von 9 bis 10 Jahren wurde bei einer täglichen Zufuhr von 1,60 g CaO , 0,50 g MgO und 3,20 g P_2O_5 eine positive Bilanz festgestellt. (Skand. Arch. f. Physiol. 41. 33—74. Juli. [22/3] 1921. Helsingfors, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

F. Maignon, *Einfluß der Jahreszeiten auf den Glykogengehalt*. Die an Hund, Meerschweinchen, Tauben und Karpfen in Muskeln u. Lebern, beim Karpfen auch im Geschlechtsorgan festgestellten Schwankungen betrachtet Vf. als verursacht durch die Temp. und durch kosmische Einflüsse. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 19. 13—32. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 14—15. Ref. LESSER.) SP.

Emmerich Markovits, *Über die Einwirkung des Mesothoriums*. Bei Paramecien bewirkt einmalige Mesothoriumbestrahlung, die im Verhältnis zur tödlichen Dosis sehr schwach ist, beschleunigte Vermehrung. (Fortschr. a. d. Geb. der Röntgenstr. 28. 22—26. 1921. Berlin, Univ.-Inst. f. Krebsforsch.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 10. Ref. LÜDIN.) SPIEGEL.

J. Gray, *Der Einfluß der Ionen auf die Ciliarbewegung*. Kiementeile von *Mytilus edulis* lassen sich gut erhalten, an ihren Cilien wurde der Einfluß des Wechsels von pH untersucht. Für Meerwasser ist gewöhnlich $pH = 7,8$; vermehrt man die Konz. sehr schnell auf $pH = 6,5$, so sistiert die Bewegung. Bei $pH = 6,7$ hört die Bewegung der Cilien zunächst auf, erholt sich aber nach $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stde. Hat man die Fragmente auch mehrere Std. in einer zu konz. Salzlsg. gehalten, so erholen sie sich doch im Seewasser innerhalb 20 Minuten. — Will man die Cilien längere Zeit, bis 4 Tage, konservieren, so müssen in der Nährlsg. Na-, K-, Ca und Mg-Salze enthalten sein. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 19. 313—14. [10/11.] 1919. Cambridge.) SCHMIDT.

E. Rist, Ameuille und Ravina, *Einfluß des Calciumchlorids auf Diarrhoe und Erbrechen*. Tuberkulöse Diarrhöen und tuberkulöses Erbrechen werden prompt und häufig endgültig beeinflusst durch intravenöse Injektion von 1 cem einer 50%ig. $CaCl_2$ -Lsg. Irgendwelche Schädigung wird nicht beobachtet, solange wirklich in das Lumen der Vene injiziert wird. Subcutane Injektion erzeugt starke Infiltration und Gewebserschmelzung. (C. r. soc. de biologie 84. 830—32. 7/5.* 1921.) SCHMIDT.

C. Pagel, *Unbestimmter Teil des Stickstoffs im Harn*. Wirkungsart der schwefelsäurekalkhaltigen Wässer (Vittel usw.) Bei Gicht tritt in der Regel eine Erhöhung des Verhältnisses Gesamt-N zu dem durch Hypobromit bestimmbar N des Harnes bis auf Werte von 90—95% ein; in einigen Fällen wird durch Hypobromit ein höherer Wert gefunden; dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Störung der Leberfunktion durch abweichenden Verlauf des Proteinabbaues u. der Denitrifizierung Polyaminosäuren gebildet werden, deren N nach KJELDAHL erst nach vorheriger Red. bestimmbar ist. Ebenso wie im Harn treten auch im Blut der betreffenden Personen gleiche Veränderungen der N-Körper ein. Der analogen Veränderung unterliegt auch der Koeffizient MAILLARD-LANZENBERG ($NH_2N : \text{Harnstoff-N} + NH_2N$),

welcher auf Werte unter 3,5 fällt. Diese Erscheinungen verschwinden im Verlaufe einer Kur mit VITTELSchem W., das CaSO_4 in stark ionisiertem, kolloidalem Zustand enthält. Die Wrkg. ist darauf zurückzuführen, daß sich das Kation Ca mit den sauren Spaltungsstücken, insbesondere der P_2O_5 , zu unl. Ca-Phosphat verbindet, das mit dem Kot ausgeschieden wird, während das Anion sich mit den aromatischen Spaltungsstücken zu durch den Harn ausscheidbaren Oxychwefelsäuren vereinigt, wodurch die Ablagerung von Purinstoffen verhindert wird. Für diesen Verlauf spricht die Verlaufe der Kur eintretende allmähliche Angleichung der beiden N-Koeffizienten an das übliche Verhältnis. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 368—71. Juli 1921. VITTEL, Lab. de Biologie.) MANZ.

B. Sazerac und C. Levaditi, *Einwirkung des Wismuts auf das Nagana-Trypanosoma*. In Fortsetzung ihrer Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1391; C. 1921. III. 1331) haben Vf. festgestellt, daß Meerschweinchen, die mit Nagana infiziert sind, nach einer subcutanen Injektion von nahezu 200 mg Na- oder K-Wismuttartrat Remissionen der Krankheitserscheinungen zeigen. Kleinere Dosen bewirken kürzere Remissionen. Die wieder auftretenden Symptome können durch erneute Injektion wiederum zum Verschwinden gebracht werden. So hat man die Lebensdauer erkrankter Meerschweinchen auf 80 Tage verlängern können, während die Kontrolltiere nur 25 Tage am Leben blieben. Wurden die Injektionen rechtzeitig erneuert, so wurden die Krankheitsymptome nicht manifest. Endgültige Heilung wurde aber noch nicht erzielt. (C. r. soc. de biologie 85. 430—31. 23/7.* 1921.) SCHMIDT.

P. Engelen, *Einfluß des Alkohols auf Herzrhythmen*. Vorläufige Mitteilung. Es wird über günstige Einw. von A. (20 cem in 50%ig. Verdünnung) auf bestehende starke Unregelmäßigkeit des Herzrhythmus beim Menschen berichtet. (Zentralblatt f. inn. Med. 42. 857—58. 5/11. 1921. Düsseldorf, Marienhospital.) SPIEGEL.

B. Ceruti, *Untersuchungen über die Blutgerinnung*. III. Mitteilung. *Änderungen im Serocym- und Cytocymgehalt des strömenden Blutes nach Adrenalin- und Ergotininjektionen*. (Vgl. Biochim. e Terap. sperim. 8. 48; C. 1921. III. 681.) Adrenalin intravenös bewirkte beim Menschen Vermehrung von Serocym u. Cytocym, Ergotin intramuskulär nur solche von Serocym. (Biochim. e Terap. sperim. 8. 106 bis 107. 1921. Catania, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 77. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Ch. Pottiez, *Beitrag zur pharmakodynamischen Kenntnis des Phenolphthaleins*. Phenolphthalein wird, wie der Vers. mit künstlichem Magensaft zeigte, von diesem nicht abgebaut. Vf. führt die Wrkg. des Phenolphthaleins auf eine mechanische Reizung der Schleimhäute des Verdauungsapp. zurück und weist dabei auf die Appetit erregende Wrkg. des Phenolphthaleins hin. Er bestreitet diese wurmtreibende Wrkg. und versucht eine Erklärung für die gute Wrkg. in der Behandlung der Hämorrhoiden. (Journ. Pharm. de Belgique 3. 685—87. 9/10. 1921.) BA.

Fr. Uhlmann und R. Burow, *Über ein neues Phenylcinchoninsäurederivat (Atochinol)*. Atochinol ist der *Allylester der l-Phenylcinchoninsäure*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, blaßgelbe Krystalle, F. 30° , unl. in W. und Alkalien, ll. in Ä., CS_2 , Terpentinöl und fetten Ölen, wl. in A. und konz. Säuren. Nach Darreichung der Verb. gibt der Harn die Diazork., mit Phosphorwolframsäure fleischfarbenen Nd., in konz. HCl zeisiggelbe Verfärbung, mit NH_4Cl und NH_3 Grünfärbung. Die Ausscheidung von Harnsäure wird durch Atochinol deutlich gesteigert, stärker als durch Atophan u. Novatophan. Diese Wrkg. war auch bei rectaler Anwendung in Form von Suppositorien nachweisbar. Das Atochinol wirkt ferner antipyretisch und entzündungsbemmend. Seine Anwendung wird bei Gelenkrheumatismus und Neuralgien empfohlen. Außer der Anwendung per os oder bei Menschen mit empfindlichem Magen per rectum kommt auch diejenige in Linimenten u. Salben in Betracht. (Schweiz.

med. Wchschr. 51. 416—19. 1921, Basel, Ges. f. chem. Industrie; Ber. ges. Physiol. 9. 158. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

Richard Kolm und Ernst P. Pick, Über inverse Herzwirkungen parasymphathischer Gifte. (Vgl. PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 189. 137; C. 1921. III. 888.) An isolierten Herzen von Sommerfröschen, welche mit einer Ca-reichen Nährlsg. gespeist werden, vermögen vagale Gifte, *Acetylcholin*, *Muscarin* und *Pituitrin*, keinen diastolischen Stillstand hervorzurufen; nach Vorbehandlung mit CaCl₂ lösen sie bei Mangel an K Salzen eine Kontrakturstellung der Kammer aus, sind also nicht imstande, die durch Ca gesetzte Kontrakturbereitschaft aufzuheben. Herzen von Winterfröschen reagieren trotz Ca-Vorbehandlung in n. Weise auf diese Gifte. Die Ca-Acetylcholinkontraktur kann durch Atropinvorbehandlung nicht verhindert, noch, wenn sie ausgebildet ist, durch Atropin aufgehoben werden; sie ist daher vom vagalen Nervenendapp. unabhängig. Nach Lähmung der sympathischen Herznerven durch Ergotamin ist die Acetylcholinkontraktur nicht auszulösen; sie ist demnach als eine Folge der Erregung des durch Ca überempfindlich gewordenen Herzsymphathicus aufzufassen. Den vagalen Giften kommen in der Norm latent bleibende sympathicotrope Eigenschaften zu. (PFLÜGERS Arch. f. Physiol. 190. 108—17. 10/9. [29/4.] 1921. Wien, Pharmakol. Univ.-Inst.) ARON.

Alfred Schnabel, Die Verteilung der Chinaalkaloide im Organismus. II. Mitteilung. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 112. 112; C. 1921. I. 378.) Die früher an roten Blutkörperchen beobachteten Erscheinungen, bzgl. Aufnahme und Abgabe von *Optochin* konnten auch mit Organzellen (Nieren- und Gehirnaufschwemmung) festgestellt werden. Dementsprechend zeigten Proben defibrinierten, einem kurz vorher mit *Optochin* intravenös behandelten Kaninchen entnommenen Blutes nach einigem Verweilen bei 37° höheren Gehalt an *Optochin* im Serum als sofort nach der Entnahme. Die Aufnahme erfolgt nach den Gesetzen der Adsorption, denn aus konz. Alkaloidlsgg. wird relativ weniger als aus verd. aufgenommen. Über das analoge Verh. des *Chinins* (vgl. l. c.) werden jetzt nähere Angaben gemacht. (Biochem. Ztschr. 122. 285—94. 14/10. [4/7.] 1921. Basel, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Johannes Biberfeld, Zur Kenntnis der Gewöhnung. V. *Entwöhnungsversuche.* (IV. vgl. Biochem. Ztschr. 111. 91; C. 1921. I. 158.) Die Gewöhnung an *Morphin* bei Hunden (vgl. Biochem. Ztschr. 77. 283; C. 1917. I. 105) konnte nicht durch intravenöse Injektionen von Säuren oder Alkalien unterbrochen werden, wohl aber, wenn auch nur für kurze Dauer, durch Aderlaß und durch parenterale Eiweißzufuhr. (Biochem. Ztschr. 122. 260—68. 14/10. [30/6.] 1921. Breslau, Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Jean Firket, unter Mitarbeit von de Souza Campos, Untersuchungen über die durch Saponin hervorgerufene experimentelle Anämie. Die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen von Kaninchen gegen Saponin erfährt weder durch Behandlung mit diesem Gift noch durch Exstirpation der Milz eine Veränderung. Histologische Unterss. zeigten, daß Saponin eine starke Rk. aller myeloiden Gewebe des Organismus hervorruft. (C. r. soc. de biologie 85. 727—29. 22/10. [S,10.*] 1921. JOHNS HOPKINS med. School.) SPIEGEL.

Jean Firket, unter Mitarbeit von de Souza Campos, Wirkung des Saponins auf die Blutplättchen und auf ihre Regeneration. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 727; vorst. Ref.) In vivo wie in vitro bewirkt Saponin eine starke Verminderung der Blutplättchen. Im zirkulierenden Blute hebt sich ihre Zahl nach einigen Tagen wieder. (C. r. soc. de biologie 85. 730—32. 22/10. [S,10.*] 1921. JOHNS HOPKINS med. School.) SPIEGEL.

Henry Leclerc, Harnblasenstörungen gelegentlich des Genusses von roher Kresse. Nach dem Genuß roher Kresse (Salat) treten Erscheinungen von *Cystalgie*

auf, die vermutlich auf den Gehalt der Kresse an äth. Senföl zurückzuführen sind. (Bull. Sciences Pharmacol. 28. 376—79. Juli 1921.) MANZ.

Bezssonoff, *Über das antiskorbatische Prinzip im Saft der Kartoffel, der bei Gegendart von Säuren extrahiert wurde.* Da der Preßsaft der rohen Kartoffel (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 92; C. 1921. I. 503) nur sehr geringen antiskorbatischen Wert besitzt, was Vf. der zerstörenden Wrkg. eines Fermentes zuschreibt, wurden 200 g Kartoffeln vor dem Pressen mit 5 g einer Mischung vermengt, die 1 Teil Citronen- oder Weinsäure und 4 Teile Zucker enthält. Citronensäure in dieser Mischung übt keine antiskorbatische Wrkg. aus. Der Preßsaft enthält, auf krystallisierte Citronensäure berechnet, 0,59—0,77%, auf krystallisierte Weinsäure berechnet, 0,6—0,83%. Seine antiskorbatische Wrkg. war der des einfachen Preßsaftes erheblich überlegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 417—19. 22.8.* 1921.) SCHMIDT.

Jean Guglielmetti, *Studien über die Curarisierung von Leptodactylus ocellatus L.* IV. Mit **G. Pacella**, *Wirksamkeit verschiedener Curarepräparate.* (Vgl. CERVERA und GUGLIELMETTI, C. r. soc. de biologie 83. 1499; C. 1921. I. 259.) Verschiedene Präparate, selbst aus derselben Bezugsquelle, können sowohl an Leptodactylus als an Bufo marinus große Unterschiede zeigen. Es wurde bestätigt, daß ersterer ca. 10mal weniger empfindlich ist.

V. Mit **G. Pacella**, *Reversibilität der Curarisierung.* Leptodactylus kann sich von der Curarevergiftung vollständig erholen; die Möglichkeit hängt von der Art des Curarepräparates und auch von der Art der Injektion ab. Im Winter sind die Tiere für Curare empfindlicher als im Sommer.

VI. *Die Muskelregbarkeit bei Leptodactylus ocellatus.* Im Gegensatz zu CAMIS stellt Vf. fest, daß alle 3 von KEITH LUKAS im Froschmuskel festgestellten, durch verschiedenen Erregbarkeitsgrad gegenüber Kondensatorentladungen charakterisierten Arten erregbarer Substanz sich auch im Sartoriusmuskel von Leptodactylus finden. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 19. 69—79. 1921. La Plata, Faculté vétérin.; Ber. ges. Physiol. 9. 159—60. Ref. RIESSER.) SPIEGEL.

Ef시오 Puxeddu, *Einfluß von Milchinjektionen auf den phagocytischen Index und auf den Opsoningehalt des Blutserums.* Nach Einspritzungen von steriler Kuhmilch stieg der phagocytische Index gegenüber allen untersuchten Bakterienarten, ebenso ausgesprochen nach wenigen kleinen Dosen wie nach zahlreichen kleinen oder nach großen. Auch der Opsoningehalt des Serums stieg, durchschnittlich auf das 3-fache des ursprünglichen. Zahl der Leukocyten und Leukocytenformel wurden nicht verändert. (Folia med. 7. 97—102. 145—49. 169—77. 1921. Cagliari, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 148. Ref. SCHIFF.) SPIEGEL.

Paulesco, *Wirkung der intravenösen Injektion von Pankreasextrakt bei einem normalen Tier.* Injiziert man einem gesunden Hund Pankreasextrakt, so findet eine merkliche Verminderung des Blutzuckers und der Harnstoffmenge im Blut und im Urin statt. (C. r. soc. de biologie 85. 559. 23/7. 1921. Rumänien.) SCHMIDT.

Paulesco, *Einfluß der Menge des Pankreas, die zu dem Extrakt von dem man einem diabetischen Tier eine intravenöse Injektion macht, verwandt wird.* (Vgl. vorst. Ref.) Bereitet man den Extrakt zur Injektion mit $\frac{1}{3}$ des Pankreas, so findet nur geringe Wrkg. auf die Glykosurie und Glykaemie statt. Nimmt man dagegen $\frac{2}{3}$, so ist die Verminderung sehr viel beträchtlicher. (C. r. soc. de biologie 85 558 bis 559. 23/7. 1921.) SCHMIDT.

Paulesco, *Einwirkung der intravenösen Injektion von Pankreasextrakt auf ein diabetisches Tier.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Exstirpiert man einem Tier das Pankreas und injiziert dann in die Vena jugularis oder in den Pfortaderkreislauf Pankreasextrakt, so wird die Hyperglykaemie herabgesetzt, ja es kann sogar Hypoglykaemie vorübergehend aufheben. Auch die Glykosurie kann vorübergehend gemindert

oder ganz aufgehoben sein. Ebenso werden die durch die Pankreasextirpation erhöhten Harnstoffmengen im Blut und im Urin und die Acetonaemie u. Ketonurie beträchtlich vermindert. (C. r. soc. de biologie 85. 555—57. 23/7. 1921.) SCHMIDT.

Paulesco, *Einfluß des Zeitraumes, der seit der intravenösen Injektion von Pankreasextrakt verflossen ist, auf ein diabetisches Tier.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Injiziert man einem diabetischen Tier Pankreasextrakt, so setzt dessen Wrkg. sofort ein, erreicht ihr Maximum nach 2 Stdn. und klingt innerhalb von 12 Stdn. ab. (C. r. soc. de biologie 85. 558 23/7. 1921.) SCHMIDT.

Er. Schiff und Albrecht Peiper, *Über den Einfluß von Schilddrüsensubstanz auf die Wasser- und Chlorausscheidung im Harn beim Säugling.* Die Geschwindigkeit der Ausscheidung von W. und anscheinend noch häufiger von NaCl nimmt bei Säuglingen (3—7 Monate) unter Thyreoidinbehandlung stark zu. (Jahrb. f. Kinderheilk. 94. 285—94. Berlin, Univ.-Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 9. 63. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

R. v. Issekutz, *Temperatur und Capillaraktivität.* (Erwiderung.) Die vom Vf. früher veröffentlichten Beobachtungen sind von WINTERSTEIN (Die Narkose, Berlin 1919) dahin gedeutet worden, daß Vf. bei Steigerung der Temp. für Salicylamid, Benzamid und Monacetin eine Zunahme der stalagmometrisch bestimmten Oberflächenspannung gefunden habe. Dies wird dahin richtiggestellt, daß die Capillaraktivität (Fähigkeit, die Oberflächenspannung des W. zu erniedrigen) dieser Stoffe bei 33—40° kleiner ist als bei 0°. (Biochem. Ztschr. 122. 301—2. 14/10. [5/7.] 1921. Kolozsvár, Pharmakol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Claude H. Marshall und S. M. Vassallo, *Weiterer Bericht über die Behandlung der Schlafkrankheit.* Vff. berichten über günstige Erfolge bei der Schlafkrankheit durch intravenöse u. intralumbale Injektion von *Salvarsan* u. in einigen Fällen *Atoxyl*. (Brit. Medical Journal 1921. I. 773—75. 28/5. 1921. Uganda.) SCHM.

A. Slosse, *Eine neue berufliche Arsenvergiftung.* Bei Ärzten und Krankenschwestern in Fürsorgestellen für Geschlechtskranke werden Symptome einer As-Intoxikation beobachtet. Unters. von Blut, Haaren, Nägeln erwies Ggw. kleinster Mengen As. (C. r. soc. de biologie 84. 835. 7/5. [30/4.*] 1921.) SCHMIDT.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

V. Ellermann, *Der Polymorphismus der Leukose der Hühner.* Die Erkrankung ähnelt den leukämischen Krankheiten der Menschen. Sie kann in 3 Formen auftreten: 1. Myeloide mit starker Polynucleose, Hyperplasie des myeloiden Gewebes in Milz und Leber. 2. Lymphatische Form mit n. Blutbild, Hypertrophie von Milz, Leber und Nieren infolge lymphatischer Infiltration. 3. Intravaskuläre lymphoide Form, die den Verlauf einer perniziösen Anaemie zeigt. Das Virus ist durch Berkelandfilter filtrierbar. (C. r. soc. de biologie 85. 381—83. 9/7. [2/9*] 1921. Kopenhagen, Inst. de med. légale de l'Univ.) SCHMIDT.

Gunnar Edström, *Experimentelle Untersuchungen über die direkte und indirekte Erregbarkeit quergestreifter Muskeln, zugleich ein Beitrag zur Pharmakodynamik des Curarins.* Bei vergleichender Reizung eines curarisierten und nicht curarisierten Muskels mittels einzelner Induktionsschläge und mittels Kondensatorladungen verhalten sich die elektromotorischen Kräfte, die erforderlich waren, um die Reizschwelle des curarisierten und des nicht curarisierten Muskels zu erreichen, zu einander ungefähr wie 5 zu 3. Das *Curarin* wirkt nicht nur auf den motorischen Nervenapp., sondern auch auf die Muskelsubstanz selbst ein, und zwar in relativ starker Konz. herabsetzend, in relativ geringer Konz. bisweilen etwas erhöhend auf die Erregbarkeit des Muskels. Die Wrkg. des Curarins ist reversibel. Der Unterschied zwischen der physikalischen Reizintensität, bei der die ersten fibrillären Zuckungen auftreten, und der, bei welcher die erste wirkliche Kon-

traktion zustande kommt, ist bei einem curarisierten Muskel bedeutend größer als bei einem nicht curarisierten. Bei direkter Reizung eines Muskels mit an oder in der Muskelsubstanz angebrachten Elektroden wird die Muskelsubstanz direkt ohne Vermittlung der intramuskulären Nerven gereizt. Quergestreifte Muskeln werden stärker von negativer als von positiver Elektrizität erregt. (Skand. Arch. f. Physiol. 41. 101—61. Juli 1921. [10/12. 1920.] Upsala, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

H. E. Radasch, *Die Bestimmung des Prozentgehaltes der organischen Substanz des kompakten Knochens*. Vf. fand in frischen Knochen erwachsener Menschen 40,75%, von der Katze 39,85%, vom Kaninchen 38,90% organische Substanz, in mit A. extrahierten und trockenen Knochen durchschnittlich 32,66, bezw. 30,22 u. 27,16%, in mit Ä. extrahierten Knochen (auf Frischgewicht bezogen) 31,34, bezw. 29,72 und 28,82%. (Anat. rec. 21. 153—87. 1921. Philadelphia, JEFFERSON med. coll.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 11—12. Ref. BUSCH.) SPIEGEL.

V. Korenchevsky, *Experimentelle Rachitis bei Ratten*. Kalkmangel allein erzeugt bei Ratten Veränderungen im Knochensystem, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit Rachitis haben, besonders wenn die Jungen von einem Muttertier stammen, das während der Säugeperiode ebenfalls kalkarm ernährt wurde. Mangel an den fettlöslichen Vitamin A führt bei Ratten zu einer Ca-Armut der Knochen mit Vermehrung des W.-Gehaltes, Osteoporose mit ungenügender Osteogenesis, die in einzelnen Fällen an leichte Rachitis erinnern. Typische, der Rachitis ähnliche Veränderungen entstanden bei von Vitamin A freier Ernährung von Tieren, deren Muttertiere während der Gravidität und Lactation ebenfalls so ernährt worden waren. Bei Ratten, die mit einer, sowohl an Ca wie an Vitamin A armen Nahrung gefüttert wurden, bildeten sich meist für die Rachitis typische Veränderungen an den Knochen aus. Das Vitamin A hat Beziehungen zum Ca-Stoffwechsel speziell der Knochen, und daher Bedeutung für die Entw. der Rachitis. — Verfütterung von verschiedenen Bakterien, das Halten in engen Käfigen, Kastration vor Beginn der Verss. waren ohne Einfluß auf die chemischen und histologischen Veränderungen in den Knochen. (Brit. Medical Journal 1921. II. 547—50. 8, 10. 1921. London, LISTER Inst.) ARON.

Marcel Labbé und Henri Stévenin, *Einfluß der Schilddrüse und der Nebenschilddrüsen auf den Gasstoffwechsel*. Nach operativer Entfernung der Schilddrüse nahm bei Kaninchen unter Zunahme des Körpergewichts der Grundumsatz ab, um nach Verfütterung von Schilddrüsentabletten wieder anzusteigen. Entfernung der Nebenschilddrüsen erzeugte geringe Erhöhung des Grundumsatzes, die nach einigen Wochen wieder abklang. (Ann. de méd. 9. 264—70. 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 64—65. Ref. WEILL.) SPIEGEL.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Zusammensetzung der Leber, besonders ihren Eiweißgehalt, in Krankheiten*. Bevat. an n. menschlichen Lebern führten zu folgenden analytischen Ergebnissen: Frischgewicht 1350 g, Trockengewicht 294 g, Gesamt-N 2,7% entsprechend 243 g Eiweiß, davon koagulabel 218 g oder 2,3% N, Rest N 0,36% entsprechend 29,7 g Eiweiß, Fett 30 g, Asche 14,7 g. Vf. bestimmt die Veränderungen dieser Durchschnittswerte bei verschiedenen pathologischen Zuständen und gelangt zu bestimmten Vorstellungen über den Ablauf der Leberschädigung bei Vergiftungen und Infektion. (Ztschr. f. physiol. Ch. 116. 67—95. 20/8. [23/6.] 1921. Kiel.) GUGGENHEIM.

Edward J. Stieglitz, *Histochemische Studien über den Mechanismus der Nierensekretion*. Vf. verfolgte histochemisch die Ausscheidung, von ionisiertem Fe (Ferriammoniumnitrat) und von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Bemerkenswert ist, daß nach Aufhören der eigentlichen Sekretion das Fe in den Zellen der Tubuli contorti zurückgehalten wird, und sich nach wiederholten Injektionen dort anhäuft. Diese Anhäufung behindert die weitere Ausscheidung von Fe in den Harn, sowie diejenige von W.,

Phenolsulfonphthalein und CaCO_3 . Während Fe-Ausscheidung ist D. des Harnes deutlich vermindert, die Ausscheidung von W. anfangs vermehrt, dann bis zum Aufhören der Fe-Ausscheidung vermindert. Das Auftreten von Fe im Blasenharn erfolgt frühestens 10 Minuten nach der intravenösen Injektion. Bei $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist die Ausscheidungsperiode länger, die Wrkg. auf Körperkolloide geringer. (Amer. Journ. of Anat. 29. 33—89. 1921. Univ. of Chicago; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 95. Ref. ELLINGER.) SPIEGEL.

G. Marinesco, *Die Bedeutung der oxydierenden Fermente während des Wachstums und der Regeneration der Nerven*. Vom 4. Monat des fötalen Lebens an findet man in allen Zellen des Zentralnervensystems Oxydasen, die vom 4. bis 7. Monat auch in den peripheren Nerven reichlich vorhanden sind, dann aber aus diesen mit zunehmender Differenzierung verschwinden, während sie in den Sympathicussträngen während des ganzen Lebens verbleiben. Im Innern der kleinen Gefäße und Capillaren finden sich Blocks von Oxydasen, die als bewegliche Zellen („Oxydasophore“) angesprochen werden, und die eine erhebliche Rolle beim Transport der Oxydasen spielen. Sie liefern den Nervenfasern die für das Wachstum erforderliche Energie und erscheinen in großer Zahl an durch irgendeinen Eingriff geschädigten Zellen der Nerven, wo sie durch Beschleunigung der Oxydationen die ungesättigten Säuren, die bei der Degeneration aus dem Myelin entstehen, zerstören und die n. Neubildung fördern. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 508—12. 15—30/9. 1921. Bukarest.) SPIEGEL.

M. Loeper, R. Debray und J. Tonnet, *Die chemischen Änderungen des Nervus vagus während der Verdauung*. (Vgl. LOEPER, FORESTIER u. TONNET, C. r. soc. de biologie 84. 346; C. 1921. III. 137.) Exzidiert man bei einem nüchternen Hund und bei einem in der Verdauung befindlichen den Nervus vagus und bestimmt in beiden Fällen den W. und NaCl-Gehalt, so findet man im zweiten Fall 0,07% W. und 0,152% NaCl mehr als im ersten. Im Nervus ischiadicus ist der W.- und Salzgehalt konstant und unabhängig von der Verdauung. (C. r. soc. de biologie 84. 819—20. 7/5. 1921.) SCHMIDT.

Fr. Constabel, *Über den Kreatingehalt des menschlichen Herzmuskels bei verschiedenen Krankheitszuständen*. Bei guter, straffer Beschaffenheit des Herzmuskels wurde im allgemeinen ein hoher Kreatinwert, bei schlaffer Beschaffenheit, insbesondere bei fettiger Entartung ein niedriger Wert beobachtet. Ein Einfluß des Alters und Geschlechts auf den Kreatingehalt des Herzens war nicht erkennbar. (Biochem. Ztschr. 122. 152—53. 26/9. [20/6.] 1921. Halle, Med. Poliklinik. d. Univ.) OHLE.

W. B. Heß und N. Takahashi, *Nachweis eines stofflichen Defizits im Gewebe an Avitaminose erkrankter Tiere*. Als Versuchstiere dienten Mäuse und Ratten, die mit gekochtem Reis gefüttert wurden. Ein Teil der Versuchstiere erhielt eine Zulage von Muskelgewebe oder Pankreas von gesunden Tauben, ein 2. Teil eine solche von an Beri-Beri erkrankten Tauben, der 3. Teil erhielt keine Zulagen. Das Gewebematerial wurde nicht in frischer Form sondern als Trockenpräparat gegeben und zwar in Abständen von je einer Woche. Die Verss. ergaben, daß die von an Avitaminose leidenden Tauben stammenden Gewebesteile die Versuchstiere nicht vor den Folgen der einseitigen Reismahrung zu schützen vermögen. Zwar reichte die Zulage von Gewebe gesunder Tauben auch nicht aus, um die Versuchstiere dauernd gesund zu erhalten, doch lebten sie bei dieser Nahrung etwa doppelt so lange, wie die andern. Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß die Gewebe der an Beri-Beri erkrankten Tiere gegenüber denen gesunder Tiere ein stoffliches Defizit aufweisen. — Die Ansicht, daß die Avitaminose auf die Entstehung toxischer Prodd. zurückzuführen sei, wird widerlegt durch die Tatsache, daß die mit Avitaminosepräparaten gefütterten Versuchstiere im Vergleich zu den ohne Zulagen ernährten keine größere

oder andersartige Schädigung erfahren. (Biochem. Ztschr. 122. 193—203. 26/9. [24/6.] 1921. Zürich. Univ.) OBLE.

Folmer Nielsen, *Über die physiologische Beziehung zwischen Ovarien und Uterus*. Operative Eingriffe am Kaninchenuterus ergab in bezug auf die Funktion des Ovarien folgendes Bild: Finden sich in den Ovarien frisch gezeigte Corpora lutea, so zeigt die Uterusschleimhaut die von LOEB beschriebenen Placentome. Sogenannte Pseudoplacentome bilden sich in der Uterusschleimhaut, wenn sowohl die Zwischendrüse wie die Follikel gut ausgebildet sind und n. funktionieren. Dagegen heilen die Wundränder auf n. Weise zusammen, es bilden sich weder Prolaps, noch Hypertrophie der Schleimhaut, wenn man kastrierte weibliche Kaninchen mit dem Extrakt entweder aus der Zwischendrüse oder aus dem Corpus luteum behandelt. Daraus scheint hervorzugehen, daß es der Mithilfe der Zwischendrüse bedarf, wenn Corpus luteum oder Follikel auf die Uterusschleimhaut einwirken sollen. (C. r. soc. de biologie 85. 368—69. 16/7. [2/6.] 1921. Kopenhagen, Lab. de zoophysiol. de l'École vét. et d'agric.) SCHMIDT.

Folmer Nielsen, *Über den Einfluß, den das Corpus luteum auf die Reife der Follikel und auf die Brunst der Kaninchen ausübt*. Extirpiert man weiblichen Kaninchen die Corpora lutea in verschiedenen Stadien der Zeit zwischen 2 Ovulationen, so tritt nach einer Pause von 1—2 Tagen Brunst und event. Ovulation auf. Jedenfalls ist für den Eintritt der Brunst das Vorhandensein eines reifen Follikels nicht nötig. (C. r. soc. de Belgique 85. 614—15. 23/7. [30/6.] 1921. Inst. agronomique et vét. du Danemark) SCHMIDT.

Edward A. Doisy und Emily P. Eaton, *Die Beziehung des Ionenaustausches zwischen Zellen und Plasma zu dem Kohlensäuretransport*. Wenn man ein mit O_2 immer ausreichend gesättigtes Blut extra corpus mit verschiedenen CO_2 -Gemischen schüttelt und dann Dicarbonat durch Titration nach VAN SLYKE und Na, Cl, K, P im Serum bestimmt, sieht man, daß unter Berücksichtigung der eingetretenen Änderung des Blutkörperchen Volumens der Verlust an HCl genau der Zunahme an $NaHCO_3$ entspricht. P und S haben wenig Einfluß auf die CO_2 -Wanderung. Na und K dagegen treten beim Transport von CO_2 überhaupt nicht in Erythrocyten. — Mit zunehmender CO_2 -Spannung nimmt das Blutkörperchenvolumen zu. — Der Basenaustausch zwischen Eiweiß und CO_2 bei wechselnder pH ist in den Verss. unberücksichtigt geblieben. 2 Rkk. dürften vorkommen: 1. $H_2CO_3 + BCl = BHCO_3 + HCl$ und 2. $H_2CO_3 + B \text{ Eiweiß} = BHCO_3 + H \text{ Eiweiß}$. Nur Rk. 1 ist bearbeitet worden. (Journ. Biol. Chem. 47. 377—93. Juli. [23/5.] 1921. St. Louis, Washington Univ.) MÜLLER

Robert Wilmanns, *Über den Harnstoffgehalt des Blutes bei der alimentären Intoxikation*. Auf Eiweißzufuhr steigt der Harnstoffspiegel beim Säugling während 1—2 Stdn. an und fällt nach 3—4 Stdn. auf die Norm ab. Bei Ernährungsstörungen mit toxischem Einschlag, aber ohne ausgesprochene Intoxikation fand sich der Harnstoffspiegel erhöht, im Mittel auf 49,4 mg (u. 41 mg). Bei richtiger alimentärer Intoxikation steigt der Harnstoffspiegel noch höher, wenn die Nierenfunktion ungestört ist, bis zu 62,5 mg. bei gestörter Nierenfunktion auf über 100 mg. Bei der Entgiftung gehen Schwinden der toxischen Symptome und Sinken des Harnstoffspiegels Hand in Hand. Die bei allen von toxischen Symptomen begleiteten Ernährungsstörungen festgestellte Erhöhung des Harnstoffspiegels im Blute wird zurückgeführt auf toxisch wirkende Prodd. des Darminhaltes, die auf Grund vermehrter Durchlässigkeit des Darmes in den Körper gelangen und dort einen erhöhten prozentualen Eiweißgehalt hervorrufen. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 21. 31—38. 1921. Heidelberg, Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 9. 83—84. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Rich. Ege und V. Henriques, *Untersuchungen über die Konzentration der Wasserstoffionen im Blut nach reichlicher Verdauung von Säuren und Basen und*

während der tetanischen Krämpfe, die der Exstirpation der *Glandulae parathyroideae* folgen. Gibt man Ziegen mehrere Wochen hindurch täglich 1000 ccm $\frac{1}{5}$ n. HCl, bezw. n. NaHCO₃, so unterliegt die reduzierte p_H erheblichen Schwankungen, 6,79, bezw. 7,51, ohne daß sich in dem Verb. die Tiere oder ihrem Stoffwechsel etwas Abnormes zeigte. Exstirpiert man Hunden zugleich mit der Schilddrüse die *Glandulae parathyroideae*, und bestimmt während der Krampfanfälle p_H, so findet man im Durchschnitt 7,16. (C. r. soc. de biologie 85. 389—91. 16/7. [2/6.*] 1921. Kopenhagen, Physiol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Couinaud und René Clogne, *Chemische Blutuntersuchung bei einigen peripheralen Infektionen. Ihr klinischer Wert für die Prognose.* Wie bei anderen akuten Infektionskrankheiten, scheinen auch beim Wochenbettfieber die Werte für Harnstoff und Rest-N, der N-Koeffizient und der Acetonwert im Harn proportional der Schwere der Erkrankung gesteigert zu sein. (Gynécol. et obstétr. 3. 265—74. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 83. Ref. KLOSE.) SPIEGEL.

M. Bönniger, *Über den Gehalt der roten Blutkörperchen an Traubenzucker und Chlor.* Wie andere Autoren, fand auch Vf. die Angaben von FALTA und RICHTER-QUITTNER (Biochem. Ztschr. 114. 310; C. 1921. I. 746) sowohl bzgl. des Zuckers, wie des Cl in zahlreichen vergleichenden Unterss. nicht bestätigt. (Biochem. Ztschr. 122. 258—59. 14/10. [27/6.] 1921. Berlin-Pankow, Städt. Krankenhaus.) SPIEGEL.

Chas. H. Nelson und Homer Wheelon, *Untersuchungen über die Resistenz der roten Blutzellen. II. Die Resistenz der roten Blutzellen gegenüber der hämolytischen Wirkung des Sapotoxins in Krankheitszuständen.* Während Schwangerschaft steigt die Resistenz bis zu einem Höhepunkt zur Entbindungszeit, woran teilweise die Cholesterinzunahme beteiligt ist. Malaria mindert sie nicht, wohl aber Chinindarreichung bei dieser Krankheit, während sie bei Gesunden ohne Wrkg. ist. Bei Lungentuberkulose, Arteriosklerose und Pb-Vergiftung, zuweilen auch bei bösartigen Geschwülsten, ist die Resistenz erhöht, bei Syphilis vermindert. Typhus, Anämien an sich, diabetisches Koma, Urämie und Nephritis sind ohne Einfluß. Gelbsucht wirkt je nach der klinischen und biologischen Form verschieden. (Journ. of laborat. and clin. med. 6. 487—504. 1921. St. Louis, St. Louis Univ. school of med.; Ber. ges. Physiol. 9. 79—80. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Le Fèvre de Arric, *Die adhäsiven Eigenschaften der Leukocyten und ihrer Extrakte bei der Erscheinung des Anhaftens der Mikroben an diesen Zellen.* Nachdem Vf. in vorangehenden Abhandlungen gezeigt hat, daß das Anhaften der Bakterien an Leukocyten, das als erste Phase der Phagocytose betrachtet wird, nicht an deren Leben geknüpft ist und überhaupt nur unter besonderen, mit einer Schwächung der Leukocytentätigkeit verknüpften Bedingungen direkt beobachtet werden kann, prüft er die darauf begründete Ansicht, daß die Leukocyten eine mit besonderen Adhäsionskräften ausgestattete Substanz besitzen. In der Tat kann die Erscheinung auch hervorgerufen werden durch Tierkohle, die aus mit verd. Säuren nach dem Vorgange von GENGOU hergestellten Leukocytextrakten wirksame Substanz adsorbiert hat. Dabei zeigte sich (gegenüber dem METSCHNIKOFFSchen Vibrio) Leukocytextrakt vom Kaninchen wirksamer als solcher vom Meerschweinchen. (C. r. soc. de biologie 85. 675—76. 15/10. [30/7.*] 1921. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SP.

Jacques Roskam, *Blutplättchen und Blutungszeit.* Injiziert man einem Hund eine isotonische Gelatinelsg. intravenös, so verschwinden für einige Zeit die Blutplättchen im zirkulierenden Blut. Entsprechend ihrer starken Verminderung ist die Blutungszeit nur unbedeutend verlängert, die Gerinnungszeit bleibt normal. Dasselbe wurde auch bei einer Patientin mit Fleckfieber beobachtet. Bei Purpura-kranken schließlich kann man bei n. Gerinnungszeit u. stark verminderter Thrombocytenzahl eine nahezu n. oder aber stark verlängerte Blutungszeit finden. Daraus läßt sich schließen, daß für das Zustandekommen einer Purpura hämorrhagica die

für die Blutplättchen nicht die Bedeutung haben, die ihnen von DENYS u. anderen zugesprochen wird, wahrscheinlich spielen die Gefäßendothelien eine entscheidende Rolle. (C. r. soc. de biologie 84. 845—47. 7/5. [30/4.*] 1921. Liège, Clinique méd. de l'Univ.) SCHMIDT.

Carroll G. Bull und Clara M. McKee, *Pneumokokkenfeindliche Schutzstoffe im normalen Hühnerblutserum*. Das Blutserum n. junger Hühner schützt Mäuse und Meerschweinchen gegen die Infektion mit Pneumokokken. Träger der Schutzsubstanz ist die wasserl. Fraktion des Serumglobulins. Gegen jede der Pneumokokkengruppen sind besondere Schutzsubstanzen vorhanden, die sich durch spezifische Absorption trennen lassen. Es handelt sich wahrscheinlich um opsoninartige Körper (Phagocytose in vitro). Die Schutzwrkg. tritt nur bei intraperitonealer Einverleibung, nicht bei subcutaner ein; sie wird wirksam nach einer gewissen Inkubationszeit und verschwindet dann ziemlich schnell wieder. (Amer. Journ. of Hyg. 1. 284—300. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) SELIGMANN.*

Kaoru Aoki und Tsunetaro Konno, *Studien über die Beziehung zwischen der Haupt- und Mitagglutination*. IV. Mitteilung. Beobachtungen über die Mitagglutination von Typhusbacillen in Paratyphus B-Immunsereen. — V. Mitteilung. Beobachtungen über die Mitagglutination von Paratyphus A-Bacillen in Paratyphus B-Bacillensereen. — VI. Mitteilung. Beobachtungen über die Mitagglutination von Paratyphus A-Bacillen während der Immunisierung des Kaninchens mit Paratyphus B-Bacillen. (II. bis III. vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 86. 139. 330. Tōhoku Journ. of exp. Med. 1. 475; C. 1921. III. 435. 248.) Durch hochgetriebene Paratyphus B-Sera von Kaninchen, die starke Mitagglutination von Typhusbacillen geben, kann man diese in eine leicht und eine schwer agglutinable Gruppe trennen. Dasselbe gilt für Paratyphus A-Stämme. Bei der Immunisierung von Kaninchen gegen Paratyphus B zeigt sich im Beginn geringe, im mittleren Stadium recht hohe, im Endstadium wieder geringere Mitagglutination von leicht agglutinierbaren Paratyphus A-Stämmen (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 65—80. 1921. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 140—41. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Eric Ponder, *Eine Methode zur Untersuchung der hämolytischen Aktivität chemischer Substanzen*. Es wird ein Verf. beschrieben, bei dem die Verdünnung der zu prüfenden Substanz, die Menge Blutsuspension, die der Hämolyse unterworfen wird, die Zeit für Vollendung der Hämolyse und die Temp. genau berücksichtigt werden. Bei Anwendung dieses Verf. zeigt sich die qt-Regel von ARRHENIUS ganz ungenügend, um die Beziehung zwischen Menge eines hämolytischen Agens u. der Zeit auszudrücken. Diese Beziehung wird vielmehr durch eine Hyperbel ausgedrückt, für deren Konstantenverhältnis Gleichungen gegeben werden. (Proc. Royal. Soc. London. Serie B. 92. 285—95. 1/11. [13/5.] 1921. Univ. of Edinburgh, Dep. of Physiol.) SPIEGEL.

Roscoe B. Hyde, *Die Reaktivierung des natürlichen hämolytischen Antikörpers im Hühnerblutserum*. Das natürliche Hämolsin des Hühnerblutserums gegen Kaninchenblutkörperchen wird durch Erhitzen inaktiviert. Reaktivierung findet statt sowohl durch frisches Hühnerblutserum wie durch Meerschweinchenblutserum (Mischen vor Zusatz der roten Blutkörperchen). (Amer. Journ. of Hyg. 1. 358—63. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS UNIV.) SELIGMANN.**

Kurt Meyer, *Zur Kenntnis des heterogenetischen Hammelblutantigens*. Alkoh. Extrakte aus Meerschweinchen- und Pferdeneriere reagieren mit den Antisereen unter Komplementbindung (vgl. SORDELLI, FISCHER, WERNICKE und PICO, C. r. soc. de biologie 84. 173; C. 1921. I. 547), die extrahierten Organe nicht mehr. Die Wirksamkeit der Extrakte ist an die in Aceton unl. Lipide gebunden. Komplementbindungsvermögen und Hammelhämolysingehalt der heterogenetischen Sereen gehen einander parallel; die Hämolsine werden durch die Lipide gebunden. Anti-

körperbildung konnte mit den reinen Lipoiden beim Kaninchen bisher nicht erzielt werden. — Menschennierenlipide reagieren weder mit Meerschweinchen- u. Pferdenoch mit Menschennierenseren. (Biochem. Ztschr. 122. 225—31. 14/10. [25 6.] 1921. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.) SPIEGEL.

Roscoe B. Hyde, *Untersuchung über die natürlichen und die erworbenen Antischafbluthämolyse des Kaninchens in bezug auf ihre Thermostabilität.* Natürliche und Immnhämolyse zeigen gleiche Hitzeresistenz. Scheinbare Verschiedenheiten sind nur durch verschiedene Quantität bedingt. (Amer. Journ. of Hyg. 1. 346 bis 357. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 140. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Helen A. Purdy und L.-E. Walbum, *Der Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Hämolyse.* Ebenso wie bei der B. von Staphylolysin und seiner Einw. auf rote Blutkörperchen (vgl. WALBUM, C. r. soc. de biologie 85. 376; C. 1922. I. 51), üben eine ganze Reihe von Metallsalzen auch bei der Hämolyse fördernden oder hemmenden Einfluß aus. Bringt man Staphylolysin und Erythrocyten von Ziegen zusammen, so wirken fördernd auf die Hämolyse Au, Hg, Co, Mn, Pt, Ni, Mg, Cd und Li, hemmend Sr, Ba, Ca, Zn, Pb, Cu, Al, Be, Cr und Fe. Bei Saponin und roten Blutkörperchen von Pferden wirken fördernd Au, Hg, Ag, Pb, Co, Mn, Ba, Mg, Ca und Sr, hemmend Cd, Ni, Zn, Al, Cu, Fe und Cr. Bei Hammelerythrocyten, Alexine u. Amboceptor wirken fördernd Ni, Co, Hg, Mg, Ag, Li, hemmend Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Ag, Be, Cr, Hg, Pb, Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Pt, Au. Häufig ist die fördernde, bezw. hemmende Wrkg. eine Funktion der Konz. Die Anionen sind ohne Einfluß. (C. r. soc. de biologie 85. 374—76. 16/7. [2/6.] 1921. Inst. sérothérap. de l'État danois.) SCHMIDT.

Azzo Azzi, *Über die Faktoren der Komplementinaktivierung im hämolytischen System.* Durch Schütteln wird das Komplement vollständig nur bei Temp. über 30° zerstört. Die Inaktivierung erfolgt dabei nicht zeitlich fortschreitend, sondern plötzlich nach einigen Stdn. Wird Meerschweinchenkomplement durch langes Schütteln oder durch Cobragift oder Alkali oder Säure inaktiviert, so läßt es sich durch Hinzufügen von 20 Minuten auf 54° erhitztem Meerschweinchen Serum, das an sich inaktiv ist, wieder aktivieren, das durch Schütteln inaktivierte aber nicht immer vollständig. So inaktiviertes Meerschweinchen Serum läßt sich auch mehr oder weniger reaktivieren durch mittels Schlangengift oder Säure oder Alkali inaktiv gemachtes Meerschweinchen Serum. Dagegen vermag durch Säure oder Alkali inaktiviertes Serum das mit Schlangengift inaktivierte nicht wieder zu aktivieren. Auch durch Säure inaktiviertes Serum wird durch mit Alkali inaktiviertes nicht wieder reaktiviert. Das Komplement setzt sich nach diesen Unterss. scheinbar aus 4 Komponenten zusammen, aus 2 thermolabilen, die an Albumin und Globulin des Serums gebunden sind, und aus 2, die der Erhitzung auf 54° 20 Minuten hindurch widerstehen. Von ihnen wird die eine durch Schütteln, die andere durch Behandlung mit Cobragift oder Säure oder Alkali alteriert. Tatsächlich dürfte es noch mehr Faktoren geben, die das Komplement inaktivieren, wobei die Reaktivierung auch wieder auf verschiedene Weise erfolgen kann. Eine solche Vielheit von Substanzen im Komplement ist nicht anzunehmen. Wahrscheinlich handelt es sich in Wirklichkeit hier nur um kolloidale Zustandsänderungen des Serums, die durch die verschiedensten physikalischen und chemischen Einflüsse herbeigeführt werden können. Auch die ganze Hämolyse ist wohl als eine Störung des physikalisch-chemischen Zustands aufzufassen. (Haematologica 1. 126—40. 1920. Napoli, Univ.; Ber. ges. Physiol. 9. 139. Ref. FRIEDBERGER.) SPIEGEL.

Paul Courmont, *Vergleich der Serumreaktionen der Agglutination und der Komplementablenkung bei der Lungentuberkulose.* Macht man bei einer großen Zahl von Patienten in allen Stadien der Lungentuberkulose Agglutinationsprobe, Kom-

plementablenkung und Hautrk., so findet man die erste in 90% aller leichteren Fälle positiv, bei schwereren im allgemeinen klinisch sicheren Fällen versagt sie; verfolgt man ihre Entw. im Verlauf einer Erkrankung, so erhält man wichtige Hinweise für die Prognose. Die Komplementablenkung ist bei schwereren Formen meistens positiv. (C. r. soc. de biologie 85. 457—59. 23/7. [4/7.*] 1921. Lyon.) SCHM.

F. M. HUNTOON, *Antikörperstudien. I. Die Reversibilität der Antigen-Antikörperreaktion.* Die Antigene beladen sich nicht nur mit der zur Rk. (Agglutination, Hämolyse usw.) notwendigen Antikörpermenge, sondern mit der mehrfachen Minimaldosis. Da es bisher in keinem Falle gelungen ist, alle zur Sensibilisierung benutzten Antikörper wieder vom Antigen zu trennen, so kann von einer absol. Reversibilität der Antigen-Antikörperrk. nicht die Rede sein. Auch aus eigenen Unters. hat sich ergeben, daß immer nur ein gewisser Teil der angewandten Antikörpermenge zurückgewonnen werden kann, daß aber jedesmal eine bestimmte Quantität, die etwas größer ist als die Minimaldosis, an den Antigenen untrennbar haftet. Es besteht eine graduelle Abstufung der Bindungsfestigkeit. Die am lossten gebundenen Immungstoffe werden auch zuerst abgespalten. (Journ. of Immunol. 6. 117—22. 1921; Ber. ges. Physiol. 9. 137. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

F. M. HUNTOON und S. ETRIS, *Antikörperstudien. II. Die Antikörpergewinnung von sensibilisierten Antigenen. Technik.* (I. vgl. HUNTOON, Journ. of Immunol. 6. 117; vorst. Ref.) Kurzes Referat nach Proc. of the pathol. soc. of Philadelphia vgl. C. 1921. II. 150. Nachzutragen ist, daß auch mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - u. NaHCO_3 -Lsgg. Antikörperabspaltung erzielt werden kann. Die Antikörper haften zum Teil an den in Lsg. gehenden Bakterienbestandteilen in den „Extrakten“. Gekochte Antigene binden weniger Antikörper u. spalten sie leichter ab als lebende, am besten geeignet sind auf 65° erhitzte. Ggw. von Serum behindert die Dissoziation wesentlich, ferner hindern CaSO_4 und Ca-Phosphate, nicht aber CaCl_2 , K_2SO_4 u. MgSO_4 . Die einzelnen Antikörperarten werden verschieden beeinflußt. (Vgl. auch 3. Mitteilung: HUNTOON, MASUCCI und HANNUM, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 2654; C. 1921. I. 696.) (Journ. of Immunol. 6. 123—84. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 137—39. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

J. A. SHAW-MACKENZIE, *Über den Mechanismus der Immunisierung, mit besonderer Berücksichtigung der Lipase.* Die therapeutische Wrkg. von Ölen und Fettpräparaten wie Chaulmoograöl, Lebertran, Lipoiden und Fettderivaten von Tuberkelbacillen und Leprabacillen kann auf die aktivierende Wrkg. dieser Stoffe gegenüber Lipasen zurückgeführt werden. Es bestehen nahe Beziehungen zwischen Lipolyse und Bactericidie. Die Lipasen sind ein wichtiger Faktor beim Kampf des Organismus gegen Krebs und Infektionskrankheiten. Die Lipolyse ist ein Teilfaktor der Immunität. (Journ. of trop. med. and hyg. 24. 161—64. 1921.) JACOBY.**

Georges BLANC, J. Tsiminakis und J. Caminopetros, *Experimentaluntersuchungen über den Herpes.* Unters. an Kaninchen zeigen, daß das Herpesvirus ebenso wie das der Tollwut schnell durch Galle zerstört wird. Dagegen ist Neutralrot ohne Einfluß auf die Giftigkeit. Auch das Serum von Patienten, die an Emphalitis epidemica litten oder leiden, schützt bei Impfung die Kaninchen nicht und hat auch in vitro keinen Einfluß auf das Herpesvirus. (C. r. soc. de biologie 85. 290—91. 9/7.* 1921. Athen, Inst. PASTEUR, Astyclinique de l'Univ.) SCHMIDT.

Léon BINET, *Änderungen in der Blutkoagulation im Verlauf der Serotherapie.* Nach einer Seruminjektion ändert sich die Gerinnungszeit des Blutes beim Menschen. Ungefähr 1—2 Stdn. nach der Injektion ist sie vermindert, manchmal bis auf die Hälfte, was 24—48 Stdn. anhält; dann, vom 4. oder 5. Tage nach der Injektion an, ist sie verlängert. Wird die Seruminjektion wiederholt, so treten dieselben Phasen wieder auf, nur ist die Verminderung der Gerinnungsfähigkeit dann noch beträchtlicher. (C. r. soc. de biologie 84. 318—19. 7/5.* 1921.) SCHMIDT.

Emil Abderhalden, *Ergänzungen zu der Arbeit: „Gibt es Abwehrfermente gegen Polysaccharide?“* von E. Herzfeld und R. Klinger. Vf. wirft HERZFELD und KLINGER (vgl. Biochem. Ztschr. 114. 27; C. 1921. I 927) vor, daß sie in ihrer Veröffentlichung die Literatur nicht berücksichtigt hätten, da das Vorhandensein von Fermenten im Blut normalerweise schon von WEINLAND, ABDERHALDEN und Mitarbeitern nachgewiesen war, ebenso wie, daß nach parentoraler Zufuhr von Rohrzucker das dieses Dicarhid spaltende Ferment im Blut nicht nachzuweisen sei. Zur Entkräftigung der von HERZFELD und KLINGER gegen ihn erhobenen Vorwürfe führt ABDERHALDEN eine Reihe von Zitaten aus eigenen Werken an. (Biochem. Ztschr. 117. 161—65. 10/6. [21/2] 1921. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SCHM.

Ernest Pesci, *Experimentelle Untersuchungen über die Theorie der Anaphylaxie. — Die neue Theorie der Anaphylaxie, Eigenschaften der Anaphylaxie im Vergleich zu den anaphylaktoiden Erscheinungen.* Ausführliche Erörterung der Theorien der Anaphylaxie und Wiedergabe der Unters., die zu der an anderer Stelle (Ann. Inst. Pasteur 35. 315; C. 1921. III. 383) mitgeteilten Theorie geführt haben. Für Auslag. des anaphylaktoiden Shocks bedarf es größerer Mengen Antigen als für die des anaphylaktischen, aber keiner Inkubationszeit. Während es sich bei der Anaphylaxie zunächst um den Ausgleich physikochemischer Affinitäten handelt und sekundär um rein physikalische Zustandsänderungen der reagierenden Kolloidkomplexe, ist bei den anaphylaktoiden Erscheinungen nur der rein physikalische Vorgang im Spiele. Da die Eiweißkörper mehrere Valenzen haben, so ist eine graduelle Absättigung möglich. Auf diese Weise läßt sich die Unterdrückung des anaphylaktischen Shocks durch fraktionierte Antigenzufuhr (nach BESREDKA) erklären. Es kommt in diesem Falle eben zu einer partiellen Neutralisierung der Ladungen, die die Stabilität des Solzustandes zwar vermindert, niemals aber zu Flockungen führt. Auch die anaphylaktoiden Erscheinungen und die antianaphylaktischen Wrkgt. verschiedener alkalischer Substanzen (Na-Oleat, Na-Glucosolat, CaCl₂, NaOH, alkal. Mineralw.) lassen sich durch die Theorie der Ladungsänderung erklären. Ferner ist auch die Unterdrückung der Shockwrkgt. durch Narkotica eine Folge der unter dem Einfluß der Narkose sich ausbildenden Erhöhung des Fettspiegels des Blutes. Sie führt einmal zu einer stärkeren Hydratation der Eiweißmoleküle, ferner zu einer Änderung ihrer Ladung, die beide die Ausbildung des Flockungszustandes verhindern. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 19. 226—49. 1921. Turin, Univ., Hyg.-Inst.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 143—45. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

Auguste Lumière und Henri Couturier, *Über die Beziehungen des anaphylaktischen Shocks zur Einführung von Niederschlägen in die Zirkulation.* Wird 1 ccm einer nach ARTHUS hergestellten Wachsaufschwemmung in das rechte Herz eines Meerschweinchens eingespritzt, so treten keinerlei Erscheinungen auf, durch Einspritzung in das linke Herz wird aber ein typischer Shock hervorgerufen. Dieser bleibt nach Unterbindung der beiden Carotiden aus. Werden 1 ccm der Wachsemulsion 0,05 g Na-Hyposulfit zugesetzt, so wird die Mischung unwirksam und die Zusammenballung der Wachsteilchen beeinflußt. Injektion nichttödlicher Dosen der Wachsemulsion in das linke Herz schützt die Tiere auf 24 Stdn gegen den Barytschock und auch etwas gegen den ersten anaphylaktischen Shock. Alle Vers. sprechen zugunsten einer physikalischen Auffassung der Natur des Shocks. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 461—63. 5/9.* 1921.) ARON.

W. Kopaczewski, *Die Oberflächenspannung und die Unterdrückung des Shocks durch Natriumhyposulfit.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 936; C. 1921. III. 897.) Messungen mit Pferdeserum ergaben ebenfalls, daß nach Zusatz von Na-Hyposulfit die Oberflächenspannung bei Verd. des Serums mit destilliertem W. oder physiologischer NaCl-Lsg. geringer gefunden wird als bei Serum ohne Hypo-

sulfit. Diese Herabsetzung der Oberflächenspannung, welche der Flockung entgegenwirkt, muß bei der Unterdrückung des Shocks durch Na-Hyposulfit eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 451—53. 29/8. 1921.) ARON.

E. Duhot und Ch. Gernez, *Physiologische Schwankungen in der Oberflächenspannung des Urins*. Die Oberflächenspannung des Urins gesunder Menschen, stalagmometrisch gemessen, schwankt sowohl bei den einzelnen Portionen eines Tages, als auch bei den gesamten Tagesmengen. Sie ist ähnlich wie die D. abhängig von den Mahlzeiten, den eingenommenen Getränken, abgegebenen Schweißmengen. Ebenso zeigen die Urine verschiedener gesunder Menschen starke Schwankungen in der Oberflächenspannung. (C. r. soc. de biologie 85. 506—7. 23/7. [4/7.*] 1921. Lille, Lab. de clinique méd. de la Charité.) SCHMIDT.

H. Fehlinger, *Chemische Abscheidung der Keimdrüsen*. Zusammenfassende Darst. über die Prodd. der Drüsen mit innerer Sekretion, speziell die Pubertätsdrüse und die Keimdrüsen. (Chem.-Ztg. Naturwiss. Umschau 10, 135—38. September 1921.) ARON.

C. Verdozzi und Cavalieri, *Einfluß von Injektionen von Extrakten aus Föten, Placenten und Uteri auf die Corporea lutea von trächtigen Meerschweinchen nach Uterusexstirpation*. Wurde trächtigen Tieren der Uterus entfernt, so blieb die n. während Schwangerschaft eintretende Vergrößerung der Ovarien aus, und verschwanden die charakteristischen histologischen Schwangerschaftsveränderungen. Diese Rückb. wird durch Extrakt aus Föten stark verzögert, durch Extrakte aus Placenta und Uterus nicht. Es wird danach eine hormonale Einw. des sich entwickelnden Fötus auf das mütterliche Ovarium angenommen. (Arch. di fisiol. 18. 1—13. 1920. Roma, Inst. di patol. gen.; Ber. ges. Physiol. 9. 105. Ref. LAQUER.) SP.

Rudolf Heß und Kurt Scheer, *Die Reaktion des Säuglingsstuhles und ihre Beziehung zu den Erregern der Ruhr*. Nach Frauenmilch und Malzsuppe werden Stühle entleert, deren Säuregehalt völlig zur Abtötung der Ruhrerreger genügt, ohne schon das Wachstum der Coliarten zu schädigen, während nach den anderen untersuchten Nahrungen (Eiweißmilch, Buttermilch, Butterschmelze, Schleim, Molke) die Rk. im alkal. Gebiete oder nahe an dessen Grenze liegt. (Arch. f. Kinderheilk. 69. 370—77. 1921. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik; Ber. ges. Physiol. 9. 72. Ref. ARON.) SPIEGEL.

F. Bibliographie.

- d'Andrimont, B., Fraipont, Ch., et Anthoine, R., *La Géologie mise à la portée de tous*. Paris 1921. 8. (Fr. 12.)
- Arrhenius, Sv., *Der Lebenslauf der Planeten*. Nach der 5. Auflage der schwedischen Originalausgabe übersetzt von B. Finkelstein. Leipzig 1921. gr. 8. X u. 166 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 20.
- Bavy, P., *Les Colloïdes, leurs gélés et leurs solutions*. Paris 1921. 8. (Fr. 50.)
- Bloch, W., *Einführung in die Relativitätstheorie*. 3. verbesserte Auflage. Leipzig (Aus Natur und Geisteswelt, Band 618) 1921. kl. 8. 106 SS. mit 8 Figuren. Gebunden. Mark 8,80.
- Buchanan, F., *Practical alloying*. Cleveland, O., 1921. 8. (Doll. 5.)
- Clark, J., and Crossley, L., *The manufacture of Pulp and Paper*. Volume 2: *Mechanics and Hydraulics*. New York 1921. 8. (Doll. 5.)
- Collins, S. H., *Chemical fertilizers and parasiticides*. New York 1921. 8. (Doll. 3,50.)
- Dierbach, R., *Der Betriebschemiker*. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. 3. umgearbeitete Auflage von B. Waeser. Berlin 1921. gr. 8. X u. 334 SS. mit 117 Figg. Gebunden. Mark 69.

- Erdmann-König**, Grundriß der allgemeinen Warenkunde unter Berücksichtigung der Technologie und Mikroskopie. 16. durchgesehene Auflage von **E. Remenowsky**. Leipzig 1921. Lex. 8. 2 Bände. XXXVI u. 1196 SS. mit 630 Abbildungen u. 15 Tafeln. Mark 180.
- Harvey, A.**, Practical leather chemistry; a handbook of laboratory notes and methods. New York 1921. 8. (Doll. 6.)
- Rutherford, E.**, Über die Kernstruktur der Atome. **BAKER-Vorlesung**. Autorisierte Übersetzung von **E. Norst**. Leipzig 1921. gr. 8. III u. 35 SS. mit 4 Figg. Mark 7.
- Sammlung Vieweg**. Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik. Heft 24 u. 58. Braunschweig 1921. 8.
- Fahrión, W.**, Die Härtung der Fette. 2. Auflage. Mark 32. — **Gerlach, W.**, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie. Mark 24.
- Schnegg, H.**, Das mikroskopische Praktikum des Brauers. Anleitung zum eingehenderen Studium der Brauereirohstoffe und Gärungsorganismen. (2 Teile.) Teil 1: Morphologie und Anatomie der Brauereiroh- und Hilfsstoffe. Stuttgart 1921. gr. 8. XI u. 233 SS. mit 103 Abbildungen. Mark 42.
- Senfert, F.**, Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe. Eine Einführung für Ingenieure u. Studierende. 2. verbesserte Auflage. Berlin 1921. 8. IV und 82 SS. mit 5 Zahlentafeln u. 26 Textabbildungen. Mark 11.
- Smits, A.**, Die Theorie der Allotropie. Leipzig 1921. gr. 8. XVI u. 501 SS. mit 239 Figg. Mark 100.
- Thoms, H.**, Grundzüge der Pharmazeutischen Chemie. 7. verbesserte Auflage der Schule der Pharmazie. Chemischer Teil. Berlin 1921. gr. 8. VIII u. 556 SS. mit 108 Abbildungen. Gebunden. Mark 75.
- Tschirch, A.**, Handbuch der Pharmakognosie. Band III. Lieferung 2. Leipzig 1921. gr. 8. SS. 65—128 mit Figg. u. 1 Tafel. Mark 10.
- Vogt, Chr.**, Die Relativitätstheorie in okkultistischer Beleuchtung. Mit einer Karte: Die Erde mit ihren Körpern. Köln 1921. 8. Mark 2,50.
- Wächter, W.**, Vademeum für Sammler von Arznei- und Gewürzpflanzen. Verfaßt im Auftrage der „Vegeta“-Drogen-Großhandlung. Cölleda, Th. 1921. 8. 75 SS. Mark 5.
- Wedding, H.**, Das Eisenhüttenwesen. 6. Auflage von **F. W. Wedding**. Leipzig (Aus Natur u. Geisteswelt, Band 20) 1921. kl. 8. 134 SS. mit 22 Abbildungen. Gebunden. Mark 8,80.
- Weisbach, A.**, Tabellen zur Bestimmung der Mineralien. 11. Auflage. Bearbeitet von **F. Kolbeck**. Leipzig 1921. 8. Gebunden. Mark 18.
- Weyls Handbuch der Hygiene**. 2. Auflage, bearbeitet von **L. ASCHER** u. a., herausgegeben von **A. Gärtner**. Lieferung 36: Band VII. (Gewerbehygiene. Besonderer Teil, Abteilung 7.) Hygiene der chemischen Großindustrie. Teil 3: Organische Betriebe von **R. Fischer**. Leipzig 1921. Lex. 8. SS. I—IV und 957—1245 mit 74 Abbildungen. Mark 78,25.
Preis für Band 7, vollständig, Mark 173.
- Wien, W.**, Die Relativitätstheorie vom Standpunkte der Physik und Erkenntnislehre. Vortrag. Leipzig 1921. 8. 36 SS. mit 3 Abbildungen. Mark 6.
- Wilser, J.**, Grundriß der angewandten Geologie unter Berücksichtigung der Kriegserfahrungen für Geologen u. Techniker. Berlin 1921. 8. VIII u. 176 SS. mit 61 Abbildungen u. 3 Tafeln. Kart. Mark 39.
- Woodhouse, T., and Kilgour, P.**, The Jute Industry. From seed to finished cloth. London 1921. 8. (3 s. 6 d.)