

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 6.  
(Wiss. Tell.)

8. Februar.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

C. F. Cross, *Edward John Bevan* †. Nachruf. Würdigung seines Wesens u. seiner Bedeutung als Chemiker, insbesondere auf dem Gebiete der Cellulosechemie. (Analyst 46. 435—36. November 1921. Journ. Soc. Chem. Ind. 40. R. 418. 15/11. 1921.) RÜHLE.

Die Professoren der Lehr- und Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien. *Wilhelm Eitner*. Nachruf auf den Leiter der Chemisch-technischen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 166—67. 15/11. 1921.) JUNG.

Gustav Ulm, *Dr. Hans Kuzel*. Nachruf auf den am 22/3. 1859 in Wien geborenen, am 7/7. 1921 gestorbenen, besonders durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der Azofarbstoffe und später bei der Herst. von elektrischen Glühlampen aus schwer schmelzbaren Metallen bekanntgewordenen Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 174. 1/12. 1921.) FONROBERT.

Walter Stiles und Gilbert Smithson Adair, *Das Eindringen von Elektrolyten in Gele*. III. *Der Einfluß der Konzentration des Gels auf den Diffusionskoeffizienten von Natriumchlorid*. (II. vgl. ADAIR, Biochemical Journ. 14. 762; C. 1921. I. 429.) Mittels der früher beschriebenen Indicatormethode wurde das Eindringen von NaCl aus n. Lsg. in Gelatine- und Agargele verschiedener Konz. gemessen. Die aus den Ergebnissen durch Extrapolation für die Diffusion in W. errechneten Werte sind höher als diejenigen, die für die gleichen Temp. aus den Ergebnissen ÖHOLMS (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 2. 30; C. 1913. I. 1648) errechnet werden. Die wahrscheinliche Ursache dieser Abweichungen wird erörtert. — Mit wachsender Konz. des Gels nimmt der Diffusionskoeffizient zunächst schnell in annähernd exponentialem Verhältnis ab, oberhalb 2% aber langsamer, so daß die Kurve, die den Diffusionskoeffizienten mit der Konz. verbindet, annähernd geradlinig wird. Dieses Ergebnis kann mit den von EINSTEIN, SUTHERLAND und von SMOLUCHOWSKI gefundenen Beziehungen zwischen Diffusion und Viscosität in Einklang gebracht werden. (Biochemical Journ. 15. 620—28. [18/8.] 1921. Reading, Univ. College. Cambridge, Kings College.) SPIEGEL.

Walter Stiles, *Das Eindringen von Elektrolyten in Gele*. IV. *Die Diffusion von Sulfaten in Gele*. (III. vgl. Biochemical Journ. 15. 620; vorst. Ref.) Bestd. der Diffusionskoeffizienten verschiedener Sulfate in 0,5%ig. Agar und 10%ig. Gelatine zeigen, daß für die Salze von NH<sub>4</sub>, K, Na und Mg die Diffusion in den ersten nur wenig geringer ist als in reines W. bei gleicher Temp. und gleicher Konz. der Salzlsg., der Diffusionskoeffizient in 10%ig. Gelatine dagegen ca. 25% kleiner. Für CuSO<sub>4</sub> ist der Koeffizient bei Diffusion in 0,5%ig. Agar erheblich größer als in W., in 10%ig. Gelatine zwar kleiner, aber immer noch höher, als den Werten für die anderen Sulfate entspricht. Zunahme der Temp. von 0—20° erhöht den Diffusionskoeffizienten, je nach dem Salze, um das 1,76- bis 2,2-fache, in derselben Größenordnung wie bei NaCl. Außer im Falle des Cu-Salzes verläuft also die Diffusion der Sulfate in Gele entgegen den Angaben von v. FÜRTH und BUBANČVIČ (Biochem. Ztschr. 90. 265. 92. 139; C. 1919. I. 65. 412) normal und vermag die verhältnismäßig geringe Aufnahme dieser Salze durch Pflanzengewebe nicht zu erklären. (Biochemical Journ. 15. 629—35. [18/8.] 1921. Reading, Univ. College.) SP.



**J. Timmermans**, *Untersuchungen über die Theorie konzentrierter Lösungen. Die Erstarrung (congelation) organischer Mischungen.* Die organischen Mischungen werden nach der Gesamtheit ihrer kolligativen Eigenschaften geordnet. Die so erhaltene Aufstellung schließt sich an die früher (Bull. Soc. Chim. Belgique **23**. 129. 433; C. 1909. I. 1300 u. 1910. I. 320) vom Vf. gegebene vervollständigend an; sie umfaßt alle Arten möglicher Systeme (ausgenommen elektrolytische Dissoziation). Die in gewissen Fällen nützliche Theorie von DOLEZALEK vermag nicht, alle möglichen Fälle zu berücksichtigen; sie muß durch die Anwendung der Theorie von VAN DER WAALS auf die Systeme, bei denen die gegenseitige Löslichkeit begrenzt ist, ergänzt werden. (Bull. Soc. Chim. Belgique **30**. 276—90. Oktober. [26/8.] 1921. Brüssel, Universität.) RÜHLE.

**J. W. Richards**, *Faradays Gesetz an der Kathode.* Vf. weist darauf hin, daß bei allen Elektrolyten nur die Valenz des Anions unveränderlich ist, während diejenige des Kations in den einzelnen Verbindungsreihen verschiedene Werte hat, sodaß eine unveränderliche Beziehung zwischen Stoffmenge und elektrischem Strom nur an der Anode besteht. Da nach den gegenwärtigen Anschauungen der elektrische Strom besteht. Da nach den gegenwärtigen Anschauungen der elektrische Strom als Elektronenstrom nur nach der Anode hin gerichtet ist, so erscheint es logischer und sachgemäßer, die direkte Beziehung zwischen Stoff und Elektrizitätsmenge nur für die Anode gelten zu lassen, während sie für die Kathode nicht elektrochemisch sondern lediglich chemisch gilt, d. h. durch die chemische Beziehung zwischen der Menge des anodisch abgeschiedenen Stoffes und derjenigen des kathodischen Elementes beherrscht wird. In der sich anschließenden Diskussion schlägt Vf. für das FARADAYSche Gesetz die Fassung vor: Die von gegebenen Strömen an den Elektroden hervorgebrachten elektrochemischen Wrkkg. sind den chemischen Äquivalentgewichten der von dem Strom veränderten Stoffe proportional. (Trans. Amer. Electr. Soc. **38**. 91—95. 1/10. [9/8.\*] 1920. Leigh, Univ.) BÖTTGER..

**Adolf Smekal**, *Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 129. Über die Dimensionen der  $\alpha$ -Partikel und die Abweichungen vom Coulombschen Gesetze in großer Nähe elektrischer Ladungen.* Das LENZsche Modell des  $\alpha$ -Teilchens, ein Ring aus 4H-Kernen und zwei symmetrisch auf der Rotationsachse gelegene Elektronen (Münchener Ber. 1918. 355) entspricht der Angabe RUTHERFORDs, daß sich ein  $\alpha$ -Teilchen wie eine senkrecht zur Bewegungsrichtung stehende zweifach positiv geladene Kreisplatte verhält, liefert aber, mit dem COULOMBSchen Gesetz berechnet, einen um 3 Zehnerpotenzen zu kleinen Energieinhalt gegenüber der relativistisch aus der Massendifferenz (4H—2E) — (He—2E) bestimmten Energie (E = Masse des Elektrons). Vf. nimmt den relativistisch bestimmten Energieinhalt als Ausgang und bestimmt mit Hilfe des allgemeinen Kraftgesetzes  $e/r^n$  den Exponenten  $n$  zu 2,117, gültig für eine mittlere Entfernung von  $1,8 \cdot 10^{-13}$ , u. den Ringradius  $r$  zu  $1,5 \cdot 10^{-13}$  in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Schätzungen von DARWIN (Philos. Magazine **27**. 499; C. 1914. I. 1623) und RUTHERFORD, die als obere Grenze  $1,7 \cdot 10^{-13}$ , bzw.  $3 \cdot 10^{-13}$  angegeben haben. Die aus obigen Daten resultierende Raumerfüllung der  $\alpha$ -Teilchen ist mit einem weniger als halb so großen Radius des Au-Kerns verträglich, als RUTHERFORD (Philos. Magazine **27**. 488; C. 1914. I. 1622) aus der Zerstreung der  $\alpha$ -Strahlen als obere Grenze ( $3 \cdot 10^{-13}$  cm) gsschätzt hat. Der Widerspruch, daß die Röntgenspektren für die Besetzung des K-Ringes der Atome 3 Elektronen ergeben gegenüber der aus sonstigen Gründen geforderten Zweifzahl, läßt sich durch die Annahme des Wirkens nichtcoulombscher Kräfte auf keinen Fall beheben. Vf. errechnet aus dem LENZschen Modell ein Atomgewicht für das H-Isotop, aus dem er auf Grund seiner Arbeit (Naturwissenschaften **8**. 206; C. 1920. I. 865) schließt, daß es entgegen der



Meinung von RUTHERFORD bei der Zertrümmerung des N-Kernes nicht auftritt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien [2a] 129. 455—81. [22/4.\* 1920.]) WOHL.

A. Dauvillier, *Über das Kombinationsprinzip und die Absorptionslinien in den X-Spektren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1350; C. 1922. I. 181.) Bezüglich der Klassifikation der M- und L Niveaux bestehen zwischen dem Vf. und anderen Autoren neben Übereinstimmung in den Grundzügen einzelne Unstimmigkeiten, die er durch experimentelle Neumessung einiger Linien aufzuklären sucht. Die Messungen beziehen sich auf die Linien  $\beta_1$ ,  $\gamma_0$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_0$ . Nachdem neuerdings die Existenz von Absorptionslinien in der Nähe der Absorptionsunstetigkeiten der X-Spektren bestritten worden ist, ist es von Interesse, daß Vf. zwei deutliche Beispiele dieser Erscheinung beobachtet hat, u. zwar bei der  $L_1$ -Grenze des U u. der K-Grenze des Br. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 35—38. 4/7.) BYK.

G. Bruhat, *Verlauf von Adiabaten: im besonderen Studium dieses Verlaufs bei tiefen Temperaturen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 162; C. 1920. III. 683.) Die Formel für die Differenz zwischen den Winkeln, die im p-v-Diagramm die Adiabaten eines sich nicht kondensierenden gesättigten Dampfes u. eines Dampf-Flüssigkeitsgemisches miteinander bilden, wird nach RAVEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 235; C. 1921. III. 86) geometrisch abgeleitet. Die spezifische Wärme  $m'$  des Dampfes längs der Sättigungskurve wird unter den für tiefe Temp. erlaubten Vereinfachungen durch Verdampfungswärme u. spezifische Wärmen bei konstantem Druck ausgedrückt. Die Formel gilt bis herauf zu der Umkehrtemp., bei der  $m' = 0$  wird. Sie zeigt, daß die Verdampfungswärme beim absol. Nullpunkt nicht Null sein kann, und daß bei genügend tiefen Temp.  $m'$  negativ und für  $T = 0^\circ = -\infty$  werden muß. Für sehr tiefe Temp. werden die Winkel angegeben zwischen der Sättigungskurve und den Isothermen und Adiabaten des sich nicht kondensierenden gesättigten Dampfes u. des Flüssigkeitsdampfes. An der Entropieformel für die Adiabate des Gemisches wird gezeigt, daß man von einem beliebigen Zustande aus durch adiabatische Ausdehnung zur totalen Verflüssigung kommen kann. (Journ. de Physique et le Radium 1921. [6] 2. 287—96. Sept. [3/1.] 1921.) WOHL.

C. Przibylla, *Temperatur des Dampfes über einer Lösung. Bemerkungen zu dem Aufsätze des Herrn Prof. Dr. Schreiber-Aachen in „Kali“ Nr. 18.* Die Arbeit will im Gegensatz zu den Ausführungen von SCHREBER (Kali 15. 252. 307; C. 1921. IV. 778. III. 1497) durch Überlegungen, experimentelle Unters. und Zitate aus den Werken anerkannter Physiker den Beweis für die Richtigkeit der Anschauung liefern, daß eine sd. Lsg. und der aus ihr entweichende Dampf so lange gleiche Temp. besitzen, als der Dampf nicht durch Leitung oder Strahlung abgekühlt wird. — Auf die Erwiderung SCHREBERs (vgl. nachst. Ref.) folgt eine Schlußbemerkung des Vfs. (Kali 15. 398—400. 15/11. 430. 1/12. 1921. Staßfurt-Leopoldsb.-SPLITTGERBER.)

K. Schreiber, *Die Temperatur des Dampfes über einer Lösung.* Entgegnung auf eine Veröffentlichung von PRZIBYLLA (Kali 15. 398; vorst. Ref.) (Kali 15. 428 bis 430. 1/12. 1921. Aachen.) SPLITTGERBER.

## B. Anorganische Chemie.

F. W. Skirrow und E. R. Stein, *Elektrolytische Gewinnung von Wasserstoff-superoxyd.* Vf. berichten über die Ergebnisse, die sie bei der Elektrolyse der wss. Lsgg. von  $H_2SO_4$ ,  $KHSO_4$  und  $NaHSO_4$  erhielten. Die Kathode war eine Pb-Platte; als Anode erwies sich (vielleicht mit Ausnahme von  $MnO_2$ ) nur Pt als brauchbar. Die Stromausbeuten sind für die angewandten drei Elektrolyte nahezu gleich groß. Die Lsgg. von  $Na_2S_2O_8$  lassen sich anscheinend in größerer Konz. herstellen als diejenigen der freien Säure, ohne daß die Stromausbeute geringer wird.  $K_2S_2O_8$



scheidet sich in Krystallen aus. Die Dest. der  $H_2S_2O_8$  behufs Gewinnung von  $H_2O_2$  ließ sich nicht mit Erfolg ausführen; dagegen wurden bei der Dest. von einmal umkrystallisiertem  $K_2S_2O_8$  mit  $H_2SO_4$  befriedigend hohe Ausbeuten an  $H_2O_2$  erhalten. Die Verbh.  $H_2S_2O_8$  und  $Na_2S_2O_8$  müssen vor der Dest. mit  $H_2SO_4$  sehr sorgfältig gereinigt werden, falls die Ausbeuten an  $H_2O_2$  befriedigend sein sollen. (Trans. Amer. Elect. Soc. 38. 209—20. 2/10. 1920. Shawinigan Falls. Quebeck [Canada]. Shawinigan Laboratories.)

BÖTTGER.

A. Gutbler und F. Flury, *Über den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen.* (Vgl. GUTBIER und EMLANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1974; C. 1921. III. 1152.) Kolloide, durch Red. von seleniger Säure mit verd. Hydrazinhydrat bei 60° hergestellte Se-Lsgg. von reiner Durchsichtsfarbe werden durch Gefrieren um so vollständiger zerstört, je weiter sie durch Dialyse vom Elektrolyten befreit worden sind. Die Annahme von LOTTERMOSER, daß das vollkommene Erstarren der Lsg. zu einer krystallinischen Eism. für die Erscheinung des Ausfallens der Kolloide ausschlaggebend sei, wurde als unzutreffend befunden. In Verss. mit Fr. Heinrich wurde gefunden, daß Reduktionsmittel und Temp. der Red. für die Empfindlichkeit der Lsgg. gegen Kälte von großer Bedeutung sind. Die durch Einw. von  $SO_2$  auf selenige Säure bei gewöhnlicher Temp. erhaltenen und dialysierten Lsgg. liefern bei nicht zu langem Verweilen in gefrorenem Zustand beim Auftauen typische Kolloide zurück; sie sind gegen Kälte viel weniger empfindlich als die mit Hydrazinhydrat dargestellten Lsgg. und büßen bei mehrmaligem und andauerndem Gefrieren an Beständigkeit ein. Mit Hilfe von Hydrazoniumchlorid hergestellte, undialysierte Lsgg. koagulierten bereits irreversibel, bevor sie gefroren waren, und liefern wiederholt inhomogene Eismm. Undialysierte, mit  $SO_2$  bei gewöhnlicher Temp. dargestellte Se-Lsgg. werden durch Gefrieren um so leichter zerstört, je konzentrierter sie sind. Auch hier werden die aus undialysierten Systemen gewonnenen Eismm. mit der Zeit inhomogen. (Kolloid-Ztschr. 29. 161—72. Oktober. [Juni] 1921. Stuttgart und Würzburg.)

RICHTER.

A. Damiens, *Über das System Brom-Tellur. Über die Natur des Tellursubromids.* Die thermische Analyse und die Metallographie des Systems Brom-Tellur zeigen, daß ein Körper  $TeBr_2$  im festen Zustande nicht existiert, sondern nur ein Gemisch fester Lsgg. von Te in  $TeBr_4$  u. von wechselnder Zus. und eines Eutektikums zweier fester Lsgg., u. zwar von Te in  $TeBr_4$  u. von  $TeBr_2$  in Te ist. — Dagegen hat die Unters. der Verdampfung von  $TeBr_4$  und Te bei 150, 220 und 280° ergeben, daß das Subbromid  $TeBr_2$  im gasförmigen Zustande existiert, aber im festen Zustande nicht stabil ist, sondern sich in ein schwarzes Sublimat von der mittleren Zus.  $TeBr_2$ , eine der oben erwähnten fester Lsgg., zers. Das gasförmige Subbromid bildet sich leicht u. reichlich, wenn  $TeBr_4$  und Te gemischt erhitzt werden, dagegen nur in geringer Menge, wenn die Ausgangsmaterialien bei der Erwärmung nicht in direktem Kontakt stehen, da Te bei den Untersuchungstemp. nicht flüchtig,  $TeBr_4$  nur sehr wenig flüchtig ist, aber doch genügend, um überhaupt auf das Te einzuwirken. — Das Studium der Verdampfung kann so die thermische Analyse wirksam ergänzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 300—3 1/8. [25/7.\*] 1921.)

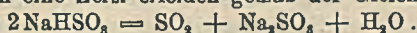
BISTER.

W. Rücker, *Neubestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen von Wasserstoff durch Versuche mit der Behnschen Röhre und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents.* Vf. benutzt die KUNDTsche Versuchsmethode in der von BEHN u. GEIGER (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 1907. 657; C. 1908. I. 330) verbesserten Form. Das eine geschlossene Rohr war mit spektr. reinem  $H_2$  gefüllt, das andere mit trockener Luft gefüllte war in Verlängerung der  $H_2$ -Röhre an der Stelle ihres ersten Knotens mit Gummiring dicht befestigt. Bei den Hauptverss. waren die Durchmesser der  $H_2$ - und Luftröhren so gewählt, daß nach



der KIRCHHOFFSchen Formel die Korrekturen wegen der Röhrenwandungen sich aufhoben. Die Abweichungen vom idealen Gaszustande wurden für Luft nach F. A. SCHULZE u. H. RATHJEN (Ann. der Physik [4] 49. 462; C. 1916. I. 903) berücksichtigt, für  $H_2$  nach der VAN DER WAALSSchen und BERTHELOTSchen Zustandsgleichung gemittelt. Es ergibt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen beim Wasserstoff zu  $X = 1,4046$ . Auf Grund dieses Wertes wird das mechanische Wärmeäquivalent gemittelt aus der VAN DER WAALSSchen, der BERTHELOTSchen Zustandsgleichung und einer Formel, die die reellen Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten enthält.  $C_p$  wird nach W. ESCHER (Inaug.-Diss. Marburg 1912) und SCHEEL u. HEUSE angenommen und so das mechanische Wärmeäquivalent gefunden zu  $J = 426,8$  mkg (ESCHER), bezw.  $J = 427,9$  mkg (Mittel ESCHER-SCHEEL u. H.). (Ann. der Physik [4] 65. 393—422. 14/7. [28/2.] 1921. Marburg.) WOHL.

**Coulouma**, *Verlust des Disulfids an schwefliger Säure*. Trocknes  $NaHSO_3$  kann unter Umständen eine Zers. erleiden gemäß der Gleichung:



Nach Verss. des Vfs. findet diese Zers. auch in wss. Lsg. statt, vor allem unter Einfluß von Sonnenlicht und  $O_2$ . (Ann. des Falsifications 14. 347—49. Sept. 1921.) GRIMME.

**G. Spacu**, *Komplexe Salze des Magnesiums*. Vf. hat elf komplexe Pyridinverb. des Mg dargestellt, die alle sehr hygroskopisch und unbeständig sind, und den Einfluß der in ihnen komplex gebundenen Wassermoleküle auf die Wasserabsorption untersucht. Unter Einhalten gleicher Bedingungen erhält er aus den Chloriden des Mg Di- und Tripyridinchloride, aus dem Bromid zwei Tetrapyridinbromide, aus dem Jodid ein Pentapyridinjodid u. aus dem Nitrat zwei Dipyridinnitrate, während die entsprechenden Hexapyridinverb. nur indirekt bei Anwendung der TISSIER-GRIGNARDschen Rk. entstehen. — *Tetraaquopyridinmagnesiumchlorid*,  $[MgPy_2(H_2O)_4]Cl_2$ , kristallisiert bei allmählichem Eindampfen von 10 g pulv. Carnallit und 50 g bei  $115^\circ$  dest., wasserfreien Pyridin in einem mit Luftkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbad in farblosen Nadeln. Mit wasserfreiem Pyridin gewaschen und über  $CaCl_2$  getrocknet: Krystalle, in W. l., zerfließen an der Luft unter Pyridinabgabe; auch über geschmolzenem  $CaCl_2$  und in einer Pyridinatmosphäre halten sie sich nur kurze Zeit. Mit  $NH_3$  bildet sich  $Mg(OH)_2$ , mit  $AgNO_3$  sofort  $AgCl$ . — *Triaquotripyridinmagnesiumchlorid*,  $[MgPy_3(H_2O)_3]Cl_2 + H_2O$ , entsteht unter den gleichen Bedingungen aus  $MgCl_2$  und stimmt in Aussehen und Verb. mit dem vorigen Salze völlig überein, hält sich jedoch längere Zeit über  $CaCl_2$ . — Ist auch der Unterschied zwischen beiden Salzen nicht auffallend, so tritt doch deutlich eine Verschiedenheit in der Ersetzbarkeit der Wassermoleküle hervor, die unter dem Einfluß des  $KCl$ -Moleküls des Carnallits so eng mit dem Zentralatom verbunden sind, daß sie nur schwer zu beseitigen sind und dann die B. der Pyridinverb. noch insofern erschweren, als sie deren Zers. bewirken. — *Diaquopyridinmagnesiumbromid*,  $[MgPy_4(H_2O)_2]Br_2 + 2H_2O$ , aus 10 g  $MgBr_2 + 6H_2O$  und 20 g wasserfreiem Pyridin bei gewöhnlicher Temp. in stark hygroskopischen Krystallen, die im Vakuum über  $P_2O_5$  bei höherer Temp. in das krystallwasserfreie Bromid  $[MgPy_4(H_2O)_2]Br_2$  übergehen, das noch zerfließlicher ist. — *Aquopentapyridinmagnesiumjodid*,  $[MgPy_5(H_2O)]J_2 + 2H_2O$ , aus 10 g  $MgJ_2 \cdot 8H_2O$  und 30 g wasserfreiem Pyridin bei einer bis  $60^\circ$  steigenden Temp.; aus den Krystallen wird bei Lichtzutritt J frei; l. in W., A., Chlf.; weniger hygroskopisch als alle vorigen. — *Tetraaquodipyridinmagnesiumnitrat*,  $[MgPy_4(H_2O)_4](NO_3)_2 + 2H_2O$ , aus 5 g  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und 25 g Pyridin; perlmutterartige Lamellen; hygroskopisch und sll. in W.; auch über  $CaCl_2$  unbeständig. —  $[MgPy_5(H_2O)](NO_3)_2$ , aus  $Mg(NO_3)_2$  und wasserfreiem Pyridin über  $P_2O_5$ ; stimmt in Aussehen und Verb. mit dem vorigen völlig überein. — *Hexapyridinmagnesiumbromid*,  $[MgPy_6]Br_2$ , entsteht bei Anwendung der TISSIER-GRIGNARD-



schen Rk., aus der Ä.-Verb.:  $\text{Mg} + \text{Br}_2$  (mit abs. Ä. bei  $-18^\circ$ )  $\rightarrow [\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Br}_2$  (mit Pyridin bei  $-18^\circ$ )  $\rightarrow \{\text{MgPy}_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\}\text{Br}_2$ , einem hellgelben, sehr unbeständigen Pulver, das mit wasserfreiem Pyridin bei  $100^\circ$  in  $[\text{MgPy}_6]\text{Br}_2$  übergeht. Farblose Täfelchen, sl. in W. und noch zerfließlicher und unbeständiger als alle früheren Verb. — *Hexapyridinmagnesiumjodid*,  $[\text{MgPy}_6]\text{J}_2$ , wird genau so dargestellt, wobei intermediär  $[\text{MgPy}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{J}_2$  (weißes Pulver) entsteht. Aussehen und Eigenschaften wie beim entsprechenden Bromid. (Bl. Societății de Științe din Cluj 1. 72–91. 14/11. [14/2.\*] 1921. Cluj. Sep. v. Vf.)

DEHN.

**Erich Tiede und Friedrich Richter, Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphoreszenz. II. Magnesiumsulfidphosphore. (IV. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Lumineszenzerscheinungen.)** (III. vgl. TIEDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2214; C. 1921. I. 203. I. Mitt. über Magnesiumsulfid: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1745; C. 1916. II. 637). Die früher beschriebenen Verff. konnten nach Ausgangsmaterial und Methode kein Magnesiumsulfid von genau bekanntem Reinheitsgrad liefern. Es wird nun gezeigt, daß wohldefinierte 100%ig. Präparate erhalten werden, wenn man unter Umgestaltung eines von FRÉMY (Ann. de Chimie [3] 38. 324) angegebenen Verf.  $\text{MgO}$  in einem mit  $\text{CS}_2$  beladenen Stickstoff-Strom auf  $700\text{--}900^\circ$  erhitzt. Noch einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man wasserfreies  $\text{MgSO}_4$  der gleichen Red. unterwirft. Auch die Sulfate der Erdalkalien und des Zn lassen sich so in Sulfide verwandeln. Zur Darst. von  $\text{MgS}$ -Phosphoren wurde dem  $\text{MgSO}_4$  vor der Red. das gewünschte Schwermetallsalz zugesetzt. Beifügung von „Schmelzmitteln“ ist schädlich, da sie mit dem empfindlichen Sulfid reagieren und die B. dunkelgefärbter MM. veranlassen. Beschrieben werden ein Mg-Bi-Phosphor mit einer blauen Bande, ein Mg-Mn-Phosphor mit einer roten Bande und ein Mg-Sb-Phosphor mit einer grüngelben Bande. Als optimale Metallmenge für 1 g Sulfid wurde 0,001–0,002 g metallisches Mn als Sulfat oder Chlorid, 0,0024 g Bi als Subnitrat und 0,0013 g Sb als Brechweinstein ermittelt. Sämtliche Emissionsbanden besitzen Dauerzustand bei Zimmertemp. Zur Erregung des Mn-Phosphors sind kurzwelliges Ultraviolett oder Kathodenstrahlen erforderlich; Bi- und Sb-Phosphor sind durch Tages-, Bogen-, Hg-Licht und Kathodenstrahlen gleich gut erregbar. Die Ergebnisse einer vorläufigen Ermittlung der Erregungsverteilung sind graphisch wiedergegeben. Bei der Druckzerstörung der Präparate unter 200 Atm. tritt eine braune, von der Natur des Schwermetallzusatzes unabhängige Färbung auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 69–74. 14/1. 1922. [14/11. 1921.\*] Berlin, Chem. Inst. der Univ.; HOFMANN-Haus.)

RICHTER.

## D. Organische Chemie.

**K. v. Auwers, Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt H. Meyer: „Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge“.** Kritik der Ausführungen von MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2265; C. 1921. III. 1460), deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind.  $\text{CH}_3$  und  $\text{OH}$ , O-Alk, bezw. O-Ac sind sich spektrochemisch nicht ähnlich und die vom Vf. für den stark exaltierenden Einfluß der O-haltigen Gruppen gegebene Erklärung braucht nicht aufgegeben zu werden. Die chemisch ähnliche Wrkg. von  $\text{CH}_3$  und O-haltigen Radikalen in aromatischen Verb. erklärt sich daraus, daß ebenso wie die optische, auch die chemische Neutralisation der Doppelbindungen in aromatischen Gebilden durch beliebige Substituenten verändert wird, wobei das Maß des Einflusses von der Natur des eintretenden Radikals abhängt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3000–3. 10/12. [21/10.] 1921. Marburg, Chem. Inst.)

RICHTER.

**Hans Rathsburg, Über Reduktion mit Titantrichlorid.** Die Methode der Red. mit Titanosalzen führt nach Literaturangaben bisweilen zu Unstimmigkeiten, läßt sich aber auch mit Vorteil auf die *Best. von Nitroverb.*, die Diazo- und Azogruppen



enthalten, ferner auf nicht aromatische Verbb. und Salze von Nitro- und Nitrosoverbb. erweitern. — Im s. Trinitrophenylnitramin wird nach ENGLISH (Journ. Ind. and Engin. Chem. 12. 994; C. 1921. II. 623) die eine Nitrogruppe unvollständig, die 3 andern vollständig reduziert, während nach VAN DUIN (Chem. Weekblad 16. 1111; C. 1919. IV. 768) die völlige Red. bei Anwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel gelingt. Unter Benutzung einer  $TiCl_3$ -Lsg. nach KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3819; C. 1907. II. 1709) geht die Red. in sd. stark salzsaurer Lsg. quantitativ. — Die Red. folgender Nitroverbb. gelingt anstandslos: s. Trinitrochlorbenzol, Trinitroresorcin, Trinitrophenylhydroxylamin, Hexanitrodiphenylamin, Pikramid, m-Dinitro-o-dinitrosobenzol, Pikraminsäure. Bei Best. von Tetranitrophenol wurde ein W.-Gehalt von 4 Mol. bei Trinitrophenolglucin von  $\frac{1}{2}$  Mol. angenommen. — Überreduktion ergab sich beim Hexanitrotetraoxydiphenyl. — Red. von Trinitrobenzoldiazoimid führte zu  $C_6H_5(NH_2)_3N(NH_2)_2$ , von Dinitrodiazophenolanhydrid zu  $C_6H_5O(NH_2)_2N \cdot NH_2$  und vom Nitrierungsprod.  $C_6H_5O_2N_6$  des Hexamethylentetramins zu  $C_6H_5N_6$ . — Vollständige Red. trat auch bei folgenden Salzen und salzartigen Verbb. ohne störenden Einfluß von Metallionen ein: Pb-trinitroresorcinat, neutral mit 1  $H_2O$ , Pb-Pikrat, Dinitrosobenzol-K mit  $\frac{1}{4}$  Mol.  $H_2O$  ( $\frac{1}{2}$  nach DROST, LIEBIGS Ann. 307. 55; C. 99. II. 305) und Tetranitrophenol-K mit 1 Mol.  $H_2O$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3183—84. 10/12. [27/10.] 1921. Nürnberg.)

BENARY.

**Hans Heinrich Schlubach** und **Fritz Ballauf**, *Über das Tetraäthylammonium* (II). (2. Mitteilung über Ammoniumradikale) (vgl. 1. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1689; C. 1920. III. 820). Zur weiteren Unters. der blauen Lsg. von  $N(C_2H_5)_4$ , die bei der Elektrolyse von  $(C_2H_5)_4N \cdot Cl$  in fl.  $NH_3$  entsteht, wurde zunächst der App. zur Elektrolyse verbessert, ferner wurde anstatt des Chlorids das Jodid verwandt, da das an der Anode entwickelte  $Cl_2$  bereits bei  $70^\circ$  mit dem Lösungsmittel reagiert, J dagegen bei dieser Temp. nicht (MOISSAN, C. r. d. Acad. des sciences 133. 713; C. 1901. II. 1297). Dabei zeigten sich die gleichen Erscheinungen wie beim Chlorid. J entfärbte die tiefblaue Lsg. sofort unter B. von  $N(C_2H_5)_4J$ . Beim Zufießen zu S geht die Farbe über blaugrün rasch in reines Gelb über, es hinterbleibt eine feste braune Verb. mit Rkk. eines in W. l. Sulfids, vermutlich  $[(C_2H_5)_4N]_2S$ . Beim Einleiten von O während der Elektrolyse an der Kathode trat keine B. von Peroxyd ein; ähnlich indifferent ist nach H. WIELAND das Verh. der Diarylsticketoffe. Beim Zufießen der blauen Lsg. zu 2,6-Dimethylpyron-(1,4) geht die Farbe über Schmutzgrün in Gelbrot über; beim Eindampfen hinterbleibt eine zinnoberrote Verb., ähnlich dem Dimethylpyron-K (SCHLENK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2848; C. 1913. II. 1757). Mit A. gewaschen, unter N aufbewahrt, ist sie bei Zimmertemp. ganz beständig; an der Luft verschmiert sie rasch zu einer bräunlichen Masse ohne Erwärmung: die wss. Lsg. reagiert stark basisch, mit KJ B. von  $N(C_2H_5)_4J$ . Benzophenon gab bei analoger Einw. eine schwach violettgefärbte Lsg., beim Eindampfen schwach violette Kristalle. — Mit Triphenylmethyl trat keine Färbung auf, auch nicht bei gemeinsamer Elektrolyse von  $N(C_2H_5)_4Cl$  und  $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ . Möglicherweise reagiert  $(C_6H_5)_3C \cdot N(C_2H_5)_4$  mit  $NH_3$  ähnlich, wie es SCHLENK beim  $(C_6H_5)_3CNa$  beobachtet hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 614; C. 1916. I. 743). Läßt man die blaue Lsg. nach der Elektrolyse bei  $-70^\circ$  bis  $-50^\circ$  einige Stdn. stehen, so wird sie farblos, zeigt aber noch genau die gleichen Rkk., wie vorher; demnach wandelt sich die blaue Form des  $(C_2H_5)_4N$  in eine farblose um. — Darauf wurde die Darst. der farblosen Form nach H. MOISSAN (l. c.) durch Verdrängung versucht. Bei Zugabe einer berechneten Menge von scharf getrocknetem  $(C_2H_5)_4NCl$  zu der berechneten Menge K in  $NH_3$  bei  $-70^\circ$  in einem besonders konstruierten App. und Stehen lassen bei dieser Temp. unter häufigem Schütteln trat nach 20—24 Stdn. Entfärbung ein. Die Lsg. zeigte genau die gleichen Rkk. wie die durch Elektrolyse



erhaltene farblose Lsg. Die Beständigkeit der farblosen Form findet ihre Grenze bei der Temp. des sd.  $\text{NH}_3$ , denn beim Eindampfen zers. sie sich völlig. Ihr Zerfall ist anscheinend ein anderer, als der der blauen Form, denn bei Verdampfung des  $\text{NH}_3$  konnte im Rückstand kein Triäthylamin wie bei der blauen Form gefunden werden. Das bei der Zers. entwickelte Gas war erheblich mehr, als nach der Gleichung:  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \rightarrow 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4$  zu erwarten war. Was die Natur der farblosen Form anlangt, so ist ein ähnliches Verhältnis zur blauen Form denkbar, wie zwischen Triarylmethylen und Hexaaryläthanen. Es sollte dann aber möglich sein, durch Erhöhung der Temp. aus der farblosen Form die blaue wieder zu erhalten, was bisher nicht gelungen. Als Stütze der Annahme wird angeführt, daß sich die obere Hälfte der aus farblosem  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  und S erhaltenen Lsg. bei langsamer Erwärmung rasch braun färbt, während die untere gekühlte hellgelb bleibt; ebenso bleibt die untere mit Dimethylpyron hellrot, während die obere erwärmte rasch tiefrot wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2811—25. 12/11. [27/8.] 1921. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

BENARY.

**Hans Heinrich Schlubach und Fritz Ballanf, Über das Ammonium.** (3. Mitteilung über Ammoniumradikale.) (II. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2811; vorst. Ref.) Nach O. RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2604; C. 1901. II. 906) und H. MOISSAN (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 713, 715; C. 1901. II. 1297) ist Ammonium nicht existenzfähig; weder durch Elektrolyse noch durch Verdrängung von  $\text{NH}_4$  aus seinen Salzen mit Li oder Ca konnten sie es nachweisen. Als Vf. in dem für die Darst. von  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  benutzten App. (vgl. vorst. Ref.) vorsichtig gekühltes  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in die sorgfältig gekühlte K-Lsg. bei  $-70^\circ$  eintrugen, bemerkten sie, daß sie sich nach ca. 3 Stdn. entfärbte, ohne daß sich die berechnete Menge  $\text{H}_2$  entwickelte. Die fehlende Menge betrug bis zu 65% der berechneten; sie mußte entweder im  $\text{NH}_3$  gel. sein oder sie war als unzers. farbloses  $\text{NH}_3$  in Lsg. Letzteres ist anzunehmen, da bei Messung der Löslichkeit von H in  $\text{NH}_3$  bei  $-70^\circ$  als Mittelwert 0,044 gefunden wurde, während bei einer Reihe von Verss., falls  $\text{H}_2$  im  $\text{NH}_3$  gel. war, die Löslichkeit 0,7, 0,9, 1,3 und 1,9 hätte betragen müssen. Bei vorsichtigem Abfiltrieren der Lsg. vom KCl trat gegen  $-40^\circ$  rasche Gasentw. ein unter Entbindung der noch fehlenden Menge  $\text{H}_2$ . Bei der Einw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf K ähnlich der Versuchsanordnung von H. MOISSAN wurde kein  $\text{NH}_4$  beobachtet, weil die Lsgg. zu konz. waren; ebenso nicht bei der Elektrolyse unter den Bedingungen, unter denen die Darst. der blauen  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Lsg. gelang, weil die auftretende JOULEsche Wärme dabei zu groß ist. — Als in einem besonderen App. bei  $-70^\circ$  eine 1 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. von K zu einer 1%ig. Lsg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugetropft wurde, rief jeder Tropfen stürmisches Aufwallen hervor und wurde sofort entfärbt. Es trat also sofort B. von  $\text{NH}_4$  und Umlagerung in die farblose Form ein; trotz der lebhaften Rk. waren die Ausbeuten nach dem Verf. gut, sie erreichten leicht 50%. Während also beim  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  2 Formen beobachtet wurden, war beim  $\text{NH}_4$  nur die farblose festzustellen.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  ähneln mehr dem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  in seinem Verh.,  $\text{NH}_4$  mehr dem  $\text{CH}_3$ , das sich bei der B. sofort zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  polymerisiert. Das Verh. von  $\text{NH}_4$  gegen die gleichen Reagenzien wie beim  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  wurde geprüft. Entsprechend der schnelleren Umlagerung in die farblose Form ist hier das Gleichgewicht noch weiter zugunsten des letzteren verschoben und Dissoziation, wie Rk. vielleicht erst in der Nähe des Zersetzungspunktes möglich. Mit Dimethylpyron wurde keine Rk. erhalten, dagegen mit J. Bei  $-70^\circ$  tritt zwischen  $\text{NH}_3$  u. J keine Rk. oder Lsg. ein, in Übereinstimmung mit MOISSAN, dagegen verschwindet J beim Zufießen einer  $\text{NH}_4$ -Lsg. sogleich zum größten Teil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2825—34. 12/11. [27/8.] 1921. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

BENARY.

**Ploon, Über die Darstellung von Quecksilbermethylarsinat und über eine injizier-**



bare Lösung dieses Salzes. Zur Darst. des Salzes  $\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}_3 \cdot \text{Hg}$  fügt man eine Lsg. von 12 g methylarsinsäurem Na in 50 g W. zu einer Lsg. von 10 g  $\text{HgO}$  in 7 g Eg. und 100 g W. Krystalle, swl. in W., l. in Antipyrinlsg. Durch Kochen von Methylarsinsäure mit Antipyrin, W. und gelbem  $\text{HgO}$  und Neutralisation der Lsg. mit  $\text{NaOH}$  erhält man direkt eine injizierbare Lsg. (0,012 g Hg im ccm), die sich unter bestimmten Bedingungen konservieren läßt. Giftigkeit für das Kaninchen von der Größenordnung des  $\text{HgCl}_2$ . In der Lsg. ist Hg durch  $\text{NaOH}$  und  $\text{KJ}$  nicht nachweisbar,  $\text{NH}_4\text{SH}$  fällt nach 1 Minute, nach Zusatz von menschlichem Blutserum nach 2 Minuten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 379—87. 16/11. 1921.) RICHTER.

Erich Krause und Rudolf Nitsche, *Darstellung von organischen Borverbindungen mit Hilfe von Borfluorid. I.: Boralkyle und Alkylborsäuren.* Boralkyle lassen sich in einfacher Weise durch Einw. von  $\text{BF}_3$  auf Alkylmagnesiumverbb. gewinnen und durch Dest. unter gewöhnlichem Druck, bei den höheren Gliedern im Vakuum, in reinem Zustande isolieren. Sie sind farblose, bewegliche Fl. von charakteristischem, teils an tertiäre Phosphine, teils an Rettich und Zwiebel erinnerndem Geruch. An der Luft findet Oxydation unter Erhitzung, bei tropfenweisem Ausfluß aus einer Capillare unter Entzündung, statt. In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre sind die Verbb. am Licht unbegrenzt haltbar. Trotz ihrer hohen Kpp. verdunsten sie in  $\text{N}_2$  rasch. Da sie durch W. nur sehr langsam zers. werden, bewirkt man die Darst. der Alkylborsäuren in der Weise, daß man die Boralkyle zunächst im lose verschlossenen, mit  $\text{N}_2$  gefüllten Gefäß der Einw. des Luft- $\text{O}_2$  aussetzt und die entstandenen Alkylboryoxyde R. BO in wenig h. W. löst. Die Säuren bilden an der Luft und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Krystalle von campherähnlichem Habitus und terpenartigem Geruch. Sie reduzieren alkoh.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. erst in der Wärme und sind ll. in h. W., in organischen Lösungsmitteln, Glycerin und fetten Ölen.

Experimenteller Teil. *Triisomylybor*,  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{B}$ . Durch Einleiten des aus 75 g Kaliumborfluorid, 13 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 250 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelten  $\text{BF}_3$  in die Mg-Verb. aus 106 g Isoamylchlorid in 350 ccm Ä.: Ausbeute, bezogen auf Isoamylchlorid, 55% der Theorie. Fl. von dumpfem, an Amylalkohol erinnerndem Geruch. Brennt angezündet mit helleuchtender, grünesäumter Flamme.  $\text{Kp}_{14}$  119° (unkorr.).  $D^{24,4}$  (vac) = 0,7600;  $n_D = 1,42983$ ;  $n_D = 1,43207$ ;  $n_B = 1,43782$ ;  $n_Y = 1,44254$  bei 22,6°. — Die Verbrennung der Substanzen erfolgte mit Bleichromat im  $\text{O}_2$ -Strom im Quarzrohr bei heller Rotglut. — *Triisobutylbor*,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ .  $\text{Kp}_{30}$  86° (unkorr.);  $\text{Kp}_{760}$  188° (unkorr.).  $D^{25,0}$  (vac) = 0,7380;  $n_D = 1,41652$ ;  $n_D = 1,41882$ ;  $n_B = 1,42445$ ;  $n_Y = 1,42882$  bei 22,8°. — *Tri-n-propylbor*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ . Entzündet sich wesentlich leichter an der Luft als die vorhergehenden Verbb.  $\text{Kp}_{30}$  60° (unkorr.);  $\text{Kp}_{760}$  156° (unkorr.).  $D^{24,7}$  (vac) = 0,7204;  $n_D = 1,41129$ ;  $n_D = 1,41352$ ;  $n_B = 1,41895$ ;  $n_Y = 1,42354$  bei 22,5°. — *Isoamylborsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{B}(\text{OH})_2$ . Rechteckige Tafeln aus W., F. 169° (unkorr.). Ll. in h., schwerer in k. W., sl. in organischen Lösungsmitteln. — *Isobutylborsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ . Längliche Platten aus h. W., F. 112° (unkorr.). — *n-Propylborsäure*,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ . Dicke Platten, F. 107° (unkorr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2784—91. 12/11. [6/9.] 1921. Berlin, Techn. Hochsch.) RICHTER.

C. A. Rojahn, *Über die Darstellung von  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brompropionsäure aus Trimethylenglykol.* In Form des „Süßwasserkonzentrats“, dem Abfallprod. bei der Vergärung des Zuckers nach dem Verf. von CONNSTEIN u. LÜDECKE, ist *Trimethylenglykol* leicht zugänglich. Das „Süßwasser“ enthält die bei der Dest. leichter flüchtigen Anteile des Rohglycerins, vor allem, außer Trimethylenglykol, W., verschiedene Ester, Amine, S-Verbb. und etwas übergerissenes Glycerin. Bei Dest. des stark und unangenehm riechenden, braunen viscosen „Konzentrats“ wird der bei 170—230° sd. Teil mit 23—30% W. verd., mit 10% gelbem  $\text{PbO}$  zur Entfernung



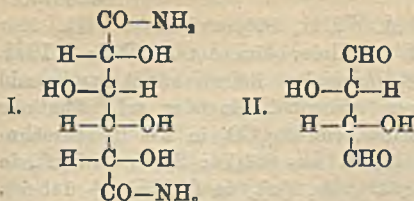
von Glycerin und S-Verbb. erhitzt, und zur Verseifung der Ester mit 3–5% gepulvertem Ba(OH)<sub>2</sub> 6–8 Stdn. auf [dem Wasserbade unter Rühren und Einblasen von Luft auf 30° eingedampft, Filtrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur schwachen Kongobläunung versetzt, aus dem Filtrat flüchtige organische Säuren durch Einpressen von Luft entfernt, dann neutralisiert und destilliert, zuletzt im Vakuum. — *3-Chlorpropanol*-(1) (vgl. NORRIS u. MULLIKEN, Amer. Chem. Journ. 42. 2093; C. 1921. I. 144) beim Einleiten von HCl-Gas in das auf dem Wasserbade erhitzte Trimethylenglykol, bis ca.  $\frac{2}{3}$  der berechneten Gewichtszunahme erreicht ist. Beim Einleiten bis zur berechneten B. von bedeutend mehr Dichlorpropan. Bei der Dest. 4 Fraktionen: 1. bis 150°, enthält W. u.  $\omega, \omega'$ -Dichlorpropan; 2. 150–170° enthält Chlorpropanol, Kp. 160–162°, Ausbeute 60–65%; 3. 175–220°, unverändertes Glykol; 4. Rückstand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3118; folg. Ref.). —  *$\beta$ -Chlorpropionsäure*, beim Zutropfen von Chlorpropanol zu eisgekühlter 30%ig. HNO<sub>3</sub> unter Turbinieren, Temp. 24 Stdn. unter 5° gehalten, dann langsam auf 30–35° gesteigert, u. 8 Stdn. Stehen, schließlich kurz auf 70–75° erhitzt. Ausgeäthert; Ä.-Extrakt mit verd. NaOH ausgeäthert und im Vakuum destilliert. F. 37–38°. — *3-Brompropanol*-(1), (FRÜHLING, Monatshefte f. Chemie 3. 697), beim Erhitzen von Trimethylenglykol im Rohr mit HBr; in W. l. In W. unl. ist  $\omega, \omega'$ -Dibrompropan. Beide im Vakuum rektifiziert. —  *$\beta$ -Brompropionsäure* aus Brompropanol mit 45% HNO<sub>3</sub> unter Kühlung mit W., erst klare Lsg., dann Abscheidung von hellgelbem Öl. Im Vakuum destilliert. Kp.<sub>45</sub> 140–142°, F. 62–63°. Ausbeute 50–80%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3115 bis 3118. 10/12. [29/10.] 1921. Frankfurt, Pharm. Inst. d. Univ.) BENARY.

C. A. Rojahn, *Über Polyäther des Trimethylenglykols*. Der bei der Dest. des rohen 3-Chlorpropanol-1 erhaltene Rückstand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3116; vorst. Ref.), mit IV bezeichnet, Kp. über 220°, wurde eingehend untersucht, da in ihm Polyäther des Trimethylenglykols vermutet wurden. Trennung des vorliegenden Gemisches durch Dest. im Vakuum gelang nur unvollkommen, zur Orientierung wurden die Mol.-Geww. der Fraktionen ebullioskopisch bestimmt, einige stimmten mit denen der Di- bis Hexaäther einigermaßen überein. Da die Verbb. Hydroxyl- u. indifferenten O enthalten mußten, wurde Klärung gesucht durch Überführung in Carbamidsäureester, Acetylierung u. Verseifung, sowie Aufspaltung der Äther. Verss. zur Darst. der Urethane beim Erhitzen mit Phenylisocyanat hatten nur bei den Diäther enthaltenden Fraktionen Erfolg. — *Ditrimethylenglykolätherdiurethan*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, aus verd. A. Nadelchen, F. 104–105°. Zur Acetylierung wurden die zusammengehörigen Fraktionen vereinigt u. mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid erhitzt. — *Ditrimethylenglykolätherdiacetat*, CH<sub>3</sub>CO · O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · O · (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · O · COCH<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus der Fraktion Kp.<sub>13</sub> 130–170°, farblose, fast geruchlose, etwas dicke Fl., Kp.<sub>52–54</sub> 181–183°, bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zers. bei 265–270°, D.<sup>17.5</sup> = 1,0864; gab beim Verseifen und Ausschütteln des neutralisierten u. A. durch Dest. befreiten Reaktionsgemisches mit Chlf. den *Diäther*, Kp.<sub>15</sub> 155–160°, sirupöse Fl. D.<sup>17.5</sup> = 1,064, beim Kochen mit HBr in Eg. 10 Stdn. Aufspaltung unter B. von Trimethylenglykol, nachgewiesen als Dibenzoat. — *Tritrimethylenglykolätherdiacetat*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus der Fraktion Kp.<sub>13</sub> 180–210°, fast geruchlose sirupöse Fl. Kp.<sub>60</sub> 238°. D.<sup>17.5</sup> = 1,0546. — B. der Polyäther erfolgt schon bei längerem Kochen von Trimethylenglykol. Bei öfterer langsamer Dest. unter gewöhnlichem Druck entstand stets eine größere Menge eines Rückstandes, Kp. über 220°, der Mol.-Gew.-Bestst. zufolge höher molekulare Glykole, vor allem Diäther, enthielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3118–21. 10/12. [29/10.] 1921.) BENARY.

Max Bergmann, *Abbau von d-Zuckersäure zum Dialdehyd der l-Weinsäure*. Bei der Einw. von Bromlauge auf d-Zuckersäurediamid (I.) entsteht der Dialdehyd der l-Weinsäure (II.), der als Diphenylhydrazon abgeschieden werden kann und bei



der Bromoxydation l-Weinsäure liefert.



akt. Form einer Verb. mit mehreren a. C-Atomen je nach dem angewandten Verf. zur d- oder l-Form einer anderen Verb. zu gelangen.

*d-Zuckersäureamid.* In 60%ig. Ausbeute durch Behandlung von bei 100° im Vakuum entwässelter Zuckersäure mit starkem wss.  $\text{NH}_3$  bei 20°; vermutlich entsteht unter diesen Bedingungen zuerst das Dilacton. Sechseckige Tafeln aus W., zers. sich bei raschem Erhitzen gegen 170°. Beim Erhitzen mit Alkalien entweicht viel  $\text{NH}_3$ . Entsteht auch beim Behandeln von *Diacetylzuckersäuredilacton* mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$ . Zum Abbau wurden 8 g Amid in der 10-fachen Menge W. mit 14 g Brom und dann unter Kühlung mit starker KOH bis zur völligen Entfärbung versetzt. Das durch unverzüglichem Zusatz von Phenylhydrazin erhaltene Hydraxon ließ sich durch Behandlung mit 75%ig. A. in 2 Isomere zerlegen. — *l-Weinsäuredialdehyd- $\alpha$ -diphenylhydraxon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ . 3–6-seitige Blätter oder mkr. Nadelchen, l. in verd. A. Färbt sich bei raschem Erhitzen von 160° an braun, zers. sich bei 177–179° (unkorr.). Zll. in Aceton, Essigester, A., besonders in der Wärme, wl. in W., Bzl. und Chlf.  $[\alpha]_D^{20} = -99,6^\circ$  (0,0576 g in 2,5270 g Pyridin; D. 0,9869); bei weiterer Fraktionierung wurden Drehungen bis zu  $-116^\circ$  erhalten. — *l-Weinsäuredialdehyd- $\beta$ -diphenylhydraxon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ . Schiefwinklige, 4–6-seitige Formen; wl. in verd. A. Bräunt sich bei raschem Erhitzen von 170° an, Zers. bei 195°. Wl. in den meisten Lösungsmitteln. Schwach linksdrehend. — *l-Weinsäuredialdehydmonophenylhydraxon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Nadeln oder Prismen aus verd. A. Präparate von gleicher Elementarzus. zersetzten sich beim Erhitzen bei 93–94°, 122–123°, 145°. Ll. in Essigester, w. Aceton, A.,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , wl. in W., Ä., PAe.  $[\alpha]_D^{18} = -182,7^\circ$  (0,0588 g in 3,6292 g 50%ig. A.; D. 0,9222). Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. — *Verb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$ . Aus dem Monophenylhydraxon und 1%ig. methylalkoh. HCl bei 20°; man zers. das salzsaure Salz mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Tafeln aus A. oder Essigester, zers. sich bei 160–170°. Reduziert Ag-Lsg. nicht. Salzsaurer Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2\text{HCl}$ . Platten oder Nadeln aus  $\text{CH}_2\text{OH}$ , zers. sich bei 213° (unkorr.). Ll. in W., swl. in absol. A., opt.-inaktiv. Nitrat. Platten mit  $1\text{H}_2\text{O}$ . Pikrat. Hell kanariengelbe Prismen, zwl. in h. W. und A., leichter in verd. A. Bei der Einw. von  $\text{NaNO}_2$  auf das Chlorhydrat scheidet das Nitrit (mkr. Nadeln) zu entstehen, dessen Zers. eine dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche Base  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$  liefert. — Zwecks Oxydation des l-Weinsäuredialdehyds zu l-Weinsäure wurde das Dihydraxon mit Benzaldehyd umgesetzt, das entstandene Monohydraxon entfernt und die Mutterlauge mit Br auf 50° erwärmt. — *Saures K-Salz der l-Weinsäure*,  $\alpha_D$  in der 10-fachen Menge n. HCl =  $-0,83^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2651–58. 12/11. [31/8.] 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) RICHTER.

**P. A. Levene**, *Synthese von 2-Hexosaminsäuren und 2-Hexosaminen*. Zusammenfassende Darst. der vom Vf. und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgeführten Unterss., deren Zweck die Gewinnung von Vergleichsmaterial zur Identifizierung der 2-Aminohexosen war, besonders bzgl. der Konfiguration am 2-C-Atom. Über die einzelnen, hier zusammengestellten Arbeiten ist früher berichtet worden.



(Biochem. Ztschr. 124. 37—83. 21/11. [28/7.] 1921. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.)

SPIEGEL.

P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Wälti, *Polysaccharide*. VIII. Zur Kenntnis der Stärke und der Amylosen. (VII. vgl. Helv. chim. Acta. 4. 295; C. 1921. III. 944) Naturstärke,  $\alpha$ -Tetramylose und  $\beta$ -Hexamylose liefern mit Acetylbromid bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit nur amorphe, einander sehr ähnliche Prodd. von geringem Br-Gehalt, die durch Einw. von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in Ae. in sehr ähnliche, Br-freie amorphe Verbb. übergehen (Prod. aus Stärke: 3,4% Br,  $[\alpha]_D$  in Chlf. = + 152°; Prod. aus  $\beta$ -Hexamylose: 4% Br,  $[\alpha]_D$  in Chlf. = + 145,6°). Jedoch genügt schon die Anwesenheit der geringsten Mengen Eg., um die B. von Acetobrommaltose zu veranlassen. Die Ausbeute an dieser ist bei allen drei Verbb. dieselbe wie bei reiner Maltose. Führt man die Rk. bei 0—10° aus, so ist die Menge gleichzeitig entstandener Glucose so gering, daß ihre Anwesenheit nur mittels des Glucosazons nachgewiesen werden kann. Lufttrockene l. Stärke wird durch Acetylbromid bei 0° innerhalb 24 Stdn. gel. und liefert ebenso viel Heptaacetylmaltose wie reine Maltose. Hierdurch ist erwiesen, daß 100% Maltose in der Stärke vorgebildet enthalten sind, und daß in der Stärke eine Kette von glucosidisch gebundenen Glucosemolekeln nicht enthalten sein kann. Auch die  $\beta$ -Hexamylose ist eine polymere Form des Maltoseanhydrids und somit eine den  $\alpha$ -Amylosen isomere Polymerisationsstufe einer Anhydromaltose. Da acetylierte Stärke und acetylierte Triamylose mit Acetylbromid keine Br-haltigen Prodd. geben, ist die Öffnung des Anhydrorings der Stärke auf die Wrkg. von sekundär entstehendem HBr zurückzuführen. Mit Jod geben sowohl Stärke als auch die  $\alpha$ -Amylosen unter geeigneten Bedingungen blaue oder violettblaue Additionsverbb., deren Farbe bei kurzem Erwärmen verschwindet, um beim Abkühlen wieder aufzutreten. Wie Stärke mit den Erdalkalihydroxyden Ndd. gibt, läßt auch Octamylose auf Zusatz von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  einen amorphen Nd. fallen,  $\alpha$ -Tetramylosebaryt und  $\beta$ -Hexamylosebaryt fallen erst auf Zusatz von etwas A. Der  $\alpha$ -Tetramylosebaryt entspricht unter bestimmten Bedingungen ungefähr der Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_4\text{BaO}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Barytverbb. der Stärke, l. Stärke,  $\alpha$ -Tetramylose und  $\beta$ -Hexamylose sind unter gleichen Entstehungsbedingungen verhältnismäßig ähnlich zusammengesetzt, während  $\alpha$ -Octamylosebaryt erheblich abweicht und auch schwerer l. ist. Wie Stärke verhalten sich die  $\alpha$ -Amylosen auch bei der Dest. im Vakuum, indem sie besonders gute Ausbeuten an *Lävoglucosan* geben, und bei der Einw. von Alkalialkoholaten, die zu K- und Na-Verbb. führt. Octamylose und  $\beta$ -Hexamylose sind all. in verd. NaOH.

Pankreasdiastase (steril aufgefangener neutralisierter Pankreassaft des Hundes) greift *Diamylose* und  $\alpha$ -Tetramylose kräftig an unter B. reduzierenden Zuckers, der höchstwahrscheinlich *Maltose* ist. Die Rk. bleibt stehen, sobald 10% Maltose gebildet worden sind. Ob die diastatische Wrkg., die in einer Depolymerisation und nachfolgender Hydratation besteht, einem einzigen Ferment zukommt, läßt sich noch nicht entscheiden. Bei der großen Spezifität der kohlenhydratspaltenden Fermente ist in dem gleichartigen Verh. der Stärke und der Amylosen gegen Pankreasdiastase ein starker Beweis für die nahe Verwandtschaft dieser Verbb. zu sehen.  $\beta$ -Hexamylose und  $\alpha$ -Octamylose werden nicht angegriffen. Verss.,  $\alpha$ -Tetramylose und methylierte Stärke durch die Fermente des Schneekendarmes zu spalten, schlugen fehl. Der unter dem Einfluß von Eg.-HBr erfolgende Übergang der acetylierten  $\alpha$ -Amylosen in Acetobromglucose läßt keinen Schluß über die Lage der Anhydrosauerstoffbrücke in der Diamylose zu, da der Eg. bei der Rk. auch acetylierend wirkt: auch acetyliertes *Lävoglucosan* gibt mit Eg.-HBr Acetobromglucose

Die *Verbrennungswärmen* von je 1 g wasserfreier Substanz betragen für Maltose 3949 cal, Diamylose 4235 cal,  $\alpha$ -Tetramylose 4186 cal,  $\beta$ -Hexamylose 4165 cal,  $\alpha$ -Octamylose 4610 cal, Stärke 4183 cal, *Lävoglucosan* 4186 cal. Die Polymerisation



der Diamylose zu Octamylose verläuft demnach zunächst sehr schwach exotherm, dann stark endotherm. Eine höher polymere Form als die Octamylose dürfte in der Reihe der  $\alpha$ -Amylosen nicht existenzfähig sein. Aus den Zahlen folgt ferner, daß die Stärke ein Glied einer mit den  $\alpha$ -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltoseanhydrids ist und nicht höher polymer als Octamylose sein kann. Unter der Annahme, daß bei kettenförmig gebauten Polysacchariden die Verbrennungswärmen regelmäßig ansteigen, berechnet sich die Verbrennungswärme für  $\lg C_{34}H_{42}O_{21}$  zu 4058 cal,  $C_{60}H_{108}O_{61}$  zu 4121 cal,  $C_{120}H_{201}O_{101}$  zu 4142 cal,  $C_{\infty}H_{\infty}O_{\infty}$  zu 4163 cal. Da die Verbrennungswärme der Stärke 4183 cal beträgt, müßte die Kette der Stärke unendlich lang sein, was höchst unwahrscheinlich ist. Sowohl die Beziehungen der Stärke zu den Amylosen als auch die Mol.-Gew. der Methylstärken und der l. Stärke weisen darauf hin, daß die Stärke als di- oder trimeres Maltoseanhydrid aufzufassen ist. Auch die Verbrennungswärme der Cellulose spricht gegen eine Kettenformel und für eine Anhydridformel.

Im experimentellen Teil werden unter anderem *Methylstärken* beschrieben, die wie früher mit Dimethylsulfat und Barytwasser dargestellt wurden (vgl. KARBEE und NÄGELI, Helv. chim. Acta 4. 199; C. 1921. I. 934). *Methylierte Weizenstärke* mit 25,2%  $OCH_3$  und 2,6% Asche. Mol.-Gew. in W.  $1060 \cdot [\alpha]_D = +181^\circ$  (0,1605 g in 9,1868 g wss. Lsg.). — *Methylierte Reisstärke* mit 31,46%  $OCH_3$ . Mol.-Gew. in W.  $844 \cdot [\alpha]_D = +191^\circ$  (0,507 g in 15,718 g wss. Lsg.). — *Methylierte Maisstärke* mit 30,49%  $OCH_3$ . (Helv. chim. Acta 4. 678–99. 1/10. [11/7.] 1921. Zürich, Univ.) RICHTER.

Hans Pringsheim und Walter Persch, *Über die Methylierung der Polyamylosen.* (Beiträge zur Chemie der Stärke. IV.) (III. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2565; C. 1914. II. 1225.) Vff. empfehlen, die durch den *Bacillus macerans* aus Stärke gewonnenen kristallisierten, dextrinähnlichen Zucker als Polyamylosen (früher Amylosen) zusammenzufassen. Sie suchten der Frage, ob es sich bei diesen um Ringzuckerkomplexe handelt, in denen zwei Glucosemoleküle zweimal unter Wasseraustritt zusammengefügt sind, oder ob Anhydromaltosederivv. vorliegen (vgl. KARBEE, Helv. chim. Acta 4. 263; C. 1921. I. 936), durch die bei den Polysacchariden mit Erfolg angewandte Methylierung näher zu kommen (HAWORTH, LEITH, Journ. Chem. Soc. London 115. 809; IRVINE, DICK, Journ. Chem. Soc. London 115. 593; KARBEE, WIDMER, Helv. chim. Acta 4. 174; C. 1920. I. 157, 158; 1921. I. 936). Während aber die Einführung von 3 Acetylen in je einen Glucoserest eine Verkleinerung des Polyamylosemoleküls bewirkt, findet bei der Methylierung der Tetraamylose merkwürdigerweise keine Depolymerisation statt. Mit  $(CH_3)_2SO_4$  und NaOH resultierte kein einheitliches Prod., dagegen gab dieses bei weiterer Methylierung mit  $CH_3J$  und  $AgO$  ein kristallisiertes, das jedoch nur 2 Methoxylgruppen auf je einen Glucosester enthielt. Die Best. des Mol.-Gew. ergab das Vorliegen einer Octamethyltetraamylose. Dem entspricht das Verh. der Stärke (KARBEE, NÄGELI, Helv. chim. Acta 4. 185; C. 1921. I. 934) und des Inulins (IRVINE u. STEELE, Journ. Chem. Soc. London 117. 1474; C. 1921. I. 728), die ähnlich nur zwei Methylgruppen aufnehmen; beim Inulin gelang auch die Einführung von 3 Methylen (KARBEE, LANG, Helv. chim. Acta 4. 249; C. 1921. I. 935). Die Einführung von 2 Methylen in die Tetraamylose ohne Depolymerisation im Verein mit der Übereinstimmung der Molekulargrößen des Dimethyl-, Trimethyl- und Triacetylulins (PRINGSHEIM u. ARONOWSKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1281; C. 1921. III. 297) sind ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Mol.-Gew.-Best. des Inulins (PRINGSHEIM, ARONOWSKY, l. c.) — Nach dem Kochen eines aus schlecht vergorenem Stärkekleister beim Fällen mit J, KJ-Lsg. erhaltenen Jodadditionsprod. aus dunkelgrünen Nadeln, das also zur  $\alpha$ -Reihe gehörte, wurde auf Zusatz von  $CS_2$  zur konz. Lsg. ein in Nadeln kristallisierendes Additionsprod. gewonnen, das auch nach Wegkochen



des  $CS_2$  in Nadeln kristallisierte. Die Best. des Mol.-Gew. ergab das Vorliegen einer Tetraamylose, deren spez. Drehung um einige Grade höher lag, als die bisher beschriebenen, mit  $CS_2$ , nur in Säulen erhaltenen Tetraamylose. Es kann sich nur um ein strukturisomeres Stärkeabbauprod. dabei handeln. Die Diamylose trat mit  $CS_2$  in Säulen mit aufgesetzten oktaedrischen Domen zusammen, die Polyamylosen der  $\beta$ -Reihe dagegen nicht, weder Hexa- noch Triamylose. — Beim Zutropfen von  $(CH_3)_2SO_4$  bei  $70^\circ$  zu Tetraamylose in 30% NaOH im Laufe von 4 Stdn. und Ausziehen mit Chlf. resultierte ein hellgelbes Pulver, ll. in organischen Mitteln außer PAe., durch Fällung aus Chlf. + PAe. gereinigt.  $OCH_3$ -Gehalt 28,12% (ber. für je 2  $OCH_3$ -Gruppen 32,64%). Dieses Prod. gab mit AgO und  $CH_3J$  16 Stdn. auf dem sd. Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit Chlf., die *Octamethyltetraamylose*,  $C_{32}H_{60}O_{20}$ , beim Lösen in Aceton und Fällern mit PAe. sechseckige Tafeln, zers. sich bis  $250^\circ$  noch nicht; enthält nach der Best. nach ZEISEL 2 Methoxyle.  $\alpha_D^{20} = 141,5^\circ$  (in A.) zu Anfang, Enddrehung nach 5 Stdn.  $147,3^\circ$ , also schwache Mutarotation. Ll. in  $CH_3OH$  und A., Aceton und Bzl.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, dagegen nach der Säurehydrolyse. Weitere Methylierung im Rohr bei  $100^\circ$  gelang nicht; bei  $145^\circ$  Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3162—68. 10/12. [6/10.] 1921. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Kurt Heß, Walter Wittelsbach und Ernst Meßmer, *Die Depolymerisation der Äthylcellulose. (IV. Mitteilung über Cellulose.)* (III. vgl. HESZ und MESZMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 834; C. 1921. I. 891.) Um bei der Acetolyse eindeutige Ergebnisse zu erhalten, muß man die Äthylierung der Cellulose unter besonderen Bedingungen, vor allem unter Luftabschluß, ausführen und erhält dann Prodd. der Zus.  $C_6H_8O_5(OC_2H_5)_2$ , welche bei der Acetolyse mit dem früher beschriebenen Gemisch (vgl. HESZ und WITTELSBACH, Ztschr. f. Elektrochem. 26. 232; C. 1920. III. 232) 1  $CO \cdot CH_3$  aufnehmen. Durch Verseifung dieser Acetate mit methylalkoh.  $NH_3$  gewinnt man „Depolymerisate“ von der Zus. des Ausgangsmaterials. Diese reduzierten FEHLINGSche Lsg. nicht, besitzen keine Quellbarkeit, lösen sich spielend in organischen Lösungsmitteln und liefern bei einer Konz. von 1,5% Mol.-Gew. von 800—900. Die Präparate bestehen demnach aus höchstens 4 Glucoseresten, die je nach Lösungsmittel und Konz. Assoziation zeigen. Da bei der Depolymerisation Aldehydgruppen nicht freigelegt worden sind, dürften von dem Abbau ähnliche Bindungen betroffen sein, wie sie früher für die Veränderung der Cellulose durch Kupferhydroxydammoniak in Betracht gezogen worden sind. Von besonderer Bedeutung ist es, daß die Depolymerisation offenbar von einer Isomerisation begleitet wird, da die in verschiedenen Stadien der Acetolyse untersuchten Depolymerisate trotz gleicher Äthylzahl und gleichen Mol.-Gew. Unterschiede hinsichtlich F., Drehung und Neigung zur Assoziation zeigten. Aus der zunächst konstant bleibenden Größe des Mol.-Gew. folgt, daß die Depolymerisate nicht zufällige Abbauprod. sind, sondern einen Baustein des Cellulosemoleküls bilden. Bei hinreichend langer Acetolyse wird schließlich alles Ausgangsmaterial über die Depolymerisate in destillierbare acetylierte Äthylzucker verwandelt. Durch Verseifung derselben mit methylalkoh.  $NH_3$  wurde ein nicht kristallisierender, nach der Äthylzahl vorwiegend aus Diäthylglucose bestehender Sirup erhalten, aus dem sich geringe Mengen von Triäthylglucose isolieren ließen. *Diäthylcellulose* läßt sich abweichend von der früher untersuchten Triäthylcellulose im Vakuum teilweise destillieren. Den Schluß der Arbeit bildet eine Polemik gegen KABER und FREUDENBERG. — *Triäthylglucose*, Nadeln aus Ä. + PAe., F.  $99^\circ$ . Ll. in W., A., Chlf., w. Ä., wl. in k. Ä., unl. in PAe. Schmeckt bitter. Reduziert FEHLINGSche Lsg. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 449—54. 2/9. [28/7.] 1921. Karlsruhe, Techn. Hochsch.; Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM Inst. f. Chemie.) RICHTER.

Kurt Heß, *Über einen neuen Abbau der Cellulose. Umwandlung der Cellulose*



in ein Bioseanhydrid. (V. Mitteilung über Cellulose.) (IV. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 449; vorst. Ref.) Behandelt man Baumwoll- oder Holzcellulose mit Acetyl-bromid, so erfolgt in wenigen Tagen völlige Lsg. Das sirupöse, 15% Br enthaltende Reaktionsprod. gibt an  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in wss. Aceton  $\frac{1}{3}$  des Halogens ab und liefert mit Pyridinessigsäureanhydrid  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts an  $\beta$ -Pentaacetylglucose; der zurückbleibende Sirup enthält nach dem Mol.-Gew. zum Teil Derivv. einer Biose. Auf dem gleichen Wege ließen sich auch aus *Cellobiose* und *Maltose* reichliche Mengen von Pentaacetylglucose erhalten, so daß die Brauchbarkeit des Acetylbromids zur Aufklärung der Cellulosekonst. zweifelhaft ist. Ähnlich wie Cellulose verhält sich auch *Äthylcellulose* gegen Acetylbromid. Die Frage, ob Glucose neben Cellobiose am Celluloseaufbau beteiligt ist, läßt sich auf diesem Wege nicht lösen. Es wurde nun gefunden, daß Acetylchlorid lufttrockene Cellulose (Baumwolle) quantitativ in acetylierte Prodd. zu verwandeln vermag, die zur Hälfte aus einem Gemisch einer Hexaacetylanhydrobiose mit einer Chlorpentaacetylanhydrobiose bestehen, dessen Zus. von der Dauer der Acetolyse abhängt. Durch Behandlung mit Na-Acetat + Essigsäureanhydrid geht dieses Gemisch in eine einheitliche, kristallisierte Hexaacetylanhydrobiose über, die in Eg. bei geringer Konz. das berechnete Mol. Gew. besitzt, bei steigender Konz. zur Assoziation neigt und durch eine Tendenz zur B. kolloidaler Lsgg. ausgezeichnet ist. Durch alkoh. Kali bei Zimmer-temp. wird sie zu der freien Anhydrobiose verseift. Diese ist in W. unl., unverändert l. in k. Alkali, läßt sich aber nach längerem Kochen aus der alkal. Lsg. durch Säuren nicht mehr abscheiden. Da die Substanz in konz.  $\text{NH}_3$  unl. ist, kann sie keine Säure sein. Silber- und Kupferhydroxydammoniak lösen sie glatt auf, während Cadmiumhydroxydammoniak nicht lösend wirkt. Der Lösungsvorgang scheint demnach auf B. eines Komplexes und nicht auf einfacher Alkaliwrkg. zu beruhen. Säuren scheidet das Anhydrid aus der Kupferlsg. unverändert wieder ab. Die Substanz, die noch deutliches Adsorptionsvermögen für Farbstoffe besitzt, nimmt demnach eine Zwischenstellung zwischen den Zuckern und der Cellulose ein. Von den bekannten Anhydrozuckern unterscheidet sie sich namentlich durch ihre Unlöslichkeit in W. u. die Neigung zur Assoziation. Von anderen Säurehalogeniden wirkt *Propionylbromid* lösend auf Cellulose, *Benzoylbromid* greift nur sehr langsam, *Thionylchlorid* auch in großem Überschuß überhaupt nicht an.

Experimenteller Teil. *Äthylcellulose* mit ca. 43%  $\text{OC}_2\text{H}_5$  liefert mit Acetylbromid bei 8-tägigem Aufbewahren neben bromhaltigen äthylirten Zuckern mit fest gebundenem Br *Bromacetyläthylglucose*, Nadeln vom F. 123°. — *Cellobiose* (exsiccator-trocken) lieferte nach 60-stdg. Einw. von Acetylbromid bei Zimmertemp. u. Aufarbeitung in oben angegebener Weise  $\beta$ -Pentaacetylglucose (0,9 g aus 1,4 g). — Aus 2 g *Maltose* und Acetylbromid (2 Tage, 20–24°) wurden 1,4–1,5 g Pentaacetylglucose,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{11}$ , erhalten, aus der durch Umkristallisieren aus A. die  $\alpha$ -Form, F. 112°, abgetrennt wurde. — *Cellulose* (lufttrockene Watte oder 1%  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltende entfettete Baumwolle) (50 g) wurde mit 400 g Acetylchlorid im Einschlußrohr 6 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen, der unter starkem Druck stehende Röhreninhalt im Vakuum eingedunstet und der mit Ä. verriebene, pulverige Rückstand (87 g) durch Eg. + Ä. in einen l. und einen unl. Anteil zerlegt. Der unl. Teil besteht nach dem Behandeln mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid aus *Hexaacetylanhydrobiose*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Weißes, körniges Pulver, bei sehr langsamem Verdunsten der Lsgg. in Eg. oder Essigsäureanhydrid Tafeln. F. nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° 265–270°.  $[\alpha]_D^{25} = -17,8^\circ$  (0,4206 g in 25 ccm Chlf.-Lsg.). Sl. in Eg., Essigsäureanhydrid, Chlf., ll. in  $\text{CHBr}_3$  und w. Phenol, wl. in Aceton, A., Ä., unl. in W. Geht aus konz. Lsgg. leicht in den kolloidalen Zustand über. Zeigt in Phenol doppeltes Mol.-Gew., ist in  $\text{CHBr}_3$  völlig assoziiert. Die Lsg. in Essigester ist schwach opaleszierend. — *Anhydrobiose*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Körniges



mikrokrystallines(?) Pulver. Färbt sich bei 200° schwach gelb, bei 250° braun unter Sinterung, bei 270° noch nicht geschmolzen. Unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Reduziert beim Kochen FEHLINGSche Lag. schwach. Unl. in Na-Acetatlg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2867—85. 12/11. [9/8.] 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) RICHTER.

Kurt Heß und Walter Wittelsbach, *Die Depolymerisation der Äthylcellulose*. (VI. Mitteilung über Cellulose.) (V. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2867; vorst. Ref.) Weitere Mol.-Gew.-Bestst. an den „Depolymerisaten“ der Äthylcellulose (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 34. 449; vorvorst. Ref.) ergaben, daß in ihnen *Tetraäthylbioseanhydride* vorliegen, die unabhängig von der Dauer der Acetolyse (2—144 Stdn.) in Eg. bei niedrigen Konz. monomolekular, bei höheren Konz. bimolekular, in Naphthalin und Phenol annähernd quadrimolekular sind. Neben diesen in Ä. sl. Verbb. wurden in allen Fällen in Ä. unl., in Aceton l. Anteile isoliert, die noch hochkomplex, aber opt.-akt. sind ( $[\alpha]_D = +15,6$ , bzw.  $+19,6^\circ$ ) und bei fortschreitender Acetolyse verschwinden. Der Abbau der Äthylcellulose verläuft demnach zu einem zuckerähnlichen Anteil über die Zwischenstufen eines hochkomplexen Anteiles und von Tetraäthylbioseanhydriden. Über einige Eigenschaften der letzteren gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Reaktionsdauer Stdn.	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %	F. °	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Mol.-Gew.		
				Eg.	Naphthalin	Phenol
2	39,39	210	+17,03°	427	1903	1379
3	40,05	222	-17,9°	482	1867	—
5	39,14	156—160	-17,02°	433	1666	1558
8	45,52	100	+22°	454	1541	1460
24	40,14	95	-22,54°	442	1569	1276
144	39,99	95	+20,8°	389	1397	—

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3232—41. 10/12. [1/11.] 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) RICHTER.

P. Karrer, *Bemerkungen zu der Arbeit K. Heß: Über einen neuen Abbau der Cellulose; Umwandlung der Cellulose in ein Bioseanhydrid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2867; vorvorst. Ref.) Die von HESZ an der Arbeit des Vfs über Acetyl-bromidspaltung der Amylosen (Helv. chim. Acta 4. 169. 263; C. 1921. I. 891. 936) geübte Kritik wird als ungerechtfertigt u. in sich widerspruchsvoll zurückgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 153—55. 14/1. 1922. [1/12. 1921.] Zürich, Univ.) RI.

K. Schweiger, *Über die Löslichkeit von Acetylcellulose in Salzen der Alkalien und Erdalkalien*. Acetylcellulose ist in Lsgg. von Salzen der Alkalien und Erdalkalien l. Vf. untersuchte das Verh. verschiedener Acetylcellulosen des Handels in konz. Lsgg. von LiCl, LiBr, LiJ, LiNO<sub>3</sub>, NaCl, NaBr, NaJ, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaJ<sub>2</sub>, Ca(CNS)<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, KHgJ<sub>3</sub> u. ZnCl<sub>2</sub>. Die bei 15° u. 100° festgestellten Löslichkeitsverhältnisse, welche bei den verschiedenen Prodd. erheblich differieren, sind tabellarisch zusammengestellt. Der Gehalt der Lsgg. an Acetylcellulose konnte bis auf 20—30% getrieben werden, z. B. in Lsgg. von Ca(CNS)<sub>2</sub>, die Lsg. blieb tropfbar fl. Die innere Reibung verändert sich beim Aufbewahren der Lsg. Bei höherer Temp. hergestellte Lsgg. zeigen höhere innere Reibungen als bei niedriger Temp. gewonnene. Die Lösefähigkeit des Salzes setzt sich in erster Annäherung aus der der Ionen zusammen, und diese ordnet sich in denselben Reihen, die für die Hydratation der Ionen gelten. Bei der Behandlung des Acetats mit ZnCl<sub>2</sub> wird Essigsäure abgespalten. *Octacetylcellulose* und *Pentacetylglucose* lösen sich leicht in Lsgg. von Ca(CNS)<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> usw., ohne daß Verseifung stattfindet. Auch *Nitrocellulose* löst sich in Ca(CNS)<sub>2</sub> und quillt in CaCl<sub>2</sub> ohne merkliche Zers.



(Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 61—66. 10/11. [11/9.] 1921. Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.)

GUGGENHEIM.

P. Karrer und F. Widmer, *Polysaccharide. IX. Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins.* (VIII. vgl. Helv. chim. Acta 4. 678; C. 1922. I. 320.) Getrocknete Watte liefert mit Eg-freiem Acetylbromid bei 0—15° nur amorphe, wenig Br enthaltende Prodd. In Ggw. von Eg. entstehen Acetobromcellose in einer Menge von höchstens 20% und wenig Acetobromglucose; der Rest ist amorphes Prod. Die besten Ausbeuten werden bei 40—50° erzielt, wo auch schon glucosidische Bindungen gespalten werden können. Die Verss. geben daher keine Auskunft, ob die Cellulose Kettenstruktur besitzt oder einen polymeren Anhydrozucker darstellt. Holz und Stroh werden von Acetylbromid in wenigen Stdn. restlos gelöst. Aus dem bei Zers. mit Eis entstandenen Nd. lassen sich die Cellulosederiv. mit k. A. extrahieren, während die Ligninderiv. ungel. bleiben. Aus Aceton durch A. gefällt, bildet das Ligninprod. ein amorphes, fast weißes Pulver, sl. in Chlf. und Aceton, wl. in A., unl. in W. FEHLINGSche Lsg. wird auch nach dem Erhitzen mit HCl nicht reduziert. Das Prod. enthält reichlich Br, das leicht substituiert wird. (Helv. chim. Acta 4. 700—2. 1/10. [11/7.] 1921. Zürich, Univ.) RICHTER.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis des Xylans.* Xylan  $C_6H_8O_4$  nimmt bei der Hydrolyse zu Xylose 1 Mol.  $H_2O$  auf. Als Faktor zur Berechnung der Xylose aus dem beim Erhitzen mit FEHLINGScher Lsg. erhaltenen Cu (umgerechnet aus  $Cu_2O$ ) ergab sich für etwa 0,1%ig. Lsg. 0,5527, statt der von STONE für  $1/4$ %ig. Lsg. angegebenen Zahl 0,51. Dieser Faktor gilt nur für rein wss. Lsgg. Beim Erhitzen mit verd. HCl nimmt der Faktor ab. Bei der Best. des Xylans als Phloroglucid ergab sich sehr annähernd die in der KRÖBERSchen Tabelle angegebene Zahl. Bei der Darst. des Xylans wurde das früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 162; C. 1902. I. 301) beschriebene Verf. benützt und verbessert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 48—60. 10/11. [1/9.] 1921. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

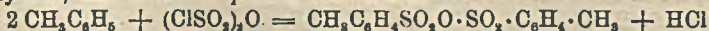
Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen, *Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen. VII: Über Anlagerungsprodukte von Jodoform an Salze von organischen Basen dreiwertiger Elemente.* (VI. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2802; C. 1922. I. 192.) Jodoform gibt mit Tetramethyl- und Trimethylphenylarsoniumjodid Anlagerungsverbb., ebenso mit Tetramethylammoniumjodid, Tetraäthylphosphoniumjodid und Tetraäthylstibiniumjodid. Von den entsprechenden Br-Verbb. addierte Methyltriphenylarsoniumbromid sehr glatt  $CHJ_3$ , Tetraäthylphosphoniumbromid nur mit schlechter Ausbeute. Trimethylphenylarsoniumbromid und -chlorid, Tetraäthylammoniumchlorid und Methyltriphenylarsoniumchlorid gaben dagegen keine Additionsprodd. Trimethylphenylarsoniumhydroxyd gab auffallenderweise das gleiche Prod. wie das entsprechende Jodid, dessen intermediäre B. unter teilweiser Zers. des  $CHJ_3$  bei der Rk. anzunehmen ist. Alle diese Verbb. bilden gelbliche bis gelbe Krystalle, die sich ohne Zers. aus organischen Mitteln umkrystallisieren lassen; sie sind außerdem aus Tetramethylammoniumjodid u. Tetraäthylstibiniumjodid, die schwach nach  $CHJ_3$  riechen, geruchlos. Beim Erhitzen mit W. werden alle unter Entw. von  $CHJ_3$  zers. Bei der Darst. braucht man nicht vom quartären Salz auszugehen, sondern kann auch ein Gemisch von Tertiärverb. mit  $CH_3J$  und  $CHJ_3$  unter Rückfluß erhitzen. Die Additionsprodd. sind von analoger Konst. wie die Anlagerungsprodd. von  $CHJ_3$  an Salze von Sulfoniumbasen,  $(CH_3)_2S \cdot J$ ,  $CHJ_3$ ;  $(C_2H_5)_2S \cdot Br$ ,  $CHJ_3$ ;  $(C_2H_5)_2S \cdot Cl$ ,  $CHJ_3$ ; und  $(C_2H_5)_2S \cdot OH$ ,  $CHJ_3$  (Farbenfabr. vorm. BAYER u. Co. Elberfeld, D. R. P. 97207; C. 98. II. 524). Nach WERNERS Formulierung sind die Verbb. gemäß:  $Hg(R_3As) \dots J_3CH$  und  $Hg(R_3S) \dots J_3CH$  bzw.  $HO \cdot (R_3S) \dots J_3CH$  zu formulieren. Dabei spielt die Art des Halogens oder Alkyls eine gewisse Rolle, die Beständigkeit der Verbb. scheint mit steigender Zahl der negativen Elemente bzw. Gruppen zuzunehmen, denn Bromide addierten in der Arsinreihe nur bei



gleichzeitiger Ggw. von 3 Phenylresten oder bei Ggw. eines metalloiden Zentralatoms (P oder S) und nur ein Chlorid und eine freie Base mit dem stark negativen S als Zentralatom lagerte  $\text{CH}_3$  an. — Die physiologische Wrkg. der Verbb. aus Trimethylphenylarsoniumjodid, Tetraäthylstibiniumjodid und Tetraäthylphosphoniumjodid ergab nach F. FLURY bei Fröschen keine Curarewrkg., sondern  $\text{CH}_3$ -ähnliche Vergiftung. — *Tetramethylarsoniumjodid*, Jodoform  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}_4\text{As}$ , beim Vermischen k. gesätt. Lsgg. der Komponenten in A. Mit Ä. gewaschen, F.  $165^\circ$  u. Braunfärbung; unl. in k. W., Ä. und PAe., wl. in k., ll. in h. A. u. Aceton; entsteht auch beim Versetzen der h. gesätt. Lsg. von Tetramethylarsoniumtrijodid (STREINKOPF, SCHWEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1456; C. 1921 III. 529.) bis zur Entfärbung mit alkoh. Kali. — *Trimethylphenylarsoniumjodid*-Jodoform  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{J}_4\text{As}$ , beim Aufkochen der Komponenten in A. gelbe Nadeln, F.  $143\text{--}145^\circ$ , swl. in Ä. und k. A., leicht in h. A. und Aceton, wl. in K., Pyridin u. Chlf.; auch aus Trimethylphenylarsoniumhydroxyd (dieses aus dem Jodid mit feuchtem  $\text{AgO}$ ) u.  $\text{CH}_3$ , beim Kochen in A. — *Methyltriphenylarsoniumbromid*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}\cdot\text{Br}$   $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrAs}$ , aus Triphenylarsin u.  $\text{CH}_3\text{Br}$  bei Zimmertemp. in 14 Tagen. F.  $195^\circ$ , unl. in Ä., Bzl., Lg. wl. in Aceton u. k. W., ll. in A.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , h. W. u. Chlf. — *Methyltriphenylarsoniumbromid*-Jodoform,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrJ}_3\text{As}$ , hellbräunlichgelbe Blättchen, F.  $124^\circ$ , unl. in k. Bzl., Toluol, PÄ. Ä., Aceton, wl. w., ll. in h. A. u. Chlf. — *Tetramethylammoniumjodid*-Jodoform,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NJ}_4$ , aus den Komponenten in h. A. u. fraktionierte Krystallisation, gelbe Nadeln, F.  $237^\circ$ , vorher Dunkelgefärbung. — *Tetraäthylphosphoniumjodid*-Jodoform,  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{J}_4\text{P}$ , durch kurzes Aufkochen in A. bei Ggw. von überschüssigem  $\text{CH}_3$ , gelbe Krystalle, aus A. F.  $212\text{--}15^\circ$ , vorher Dunkelgefärbung; unl. in Ä. u. PÄ., swl.  $\text{CS}_2$  u. Bzl., etwas l. in h. Chlf. u.  $\text{CCl}_4$ , ll. in Pyridin u. w. A. — *Tetraäthylphosphoniumbromid*, (vgl. MASSON u. KIRKLAND Journ. Chem. Soc. London 55. 130.) beim Kochen von Triäthylphosphin u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  unter Rückfluß. Aus A. mit Ä. gefällt weiße Nadeln F. ca.  $320^\circ$  und lebhafter Zers.; gab mit  $\text{CH}_3$  in A. sehr geringe Menge Anlagerungsprod., braungelbes Pulver, beginnt sich bei ca.  $180^\circ$  zu zers. und schm. gegen  $200^\circ$ . — *Tetraäthylstibiniumjodid*-Jodoform,  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{J}_4\text{Sb}$ , beim Aufkochen der Komponenten in A. F. unscharf  $162^\circ$ , vorher Erweichen, färbt sich beim Waschen mit Ä. dunkelbraun; unl. in Ä., wl. in k. A., etwas in Bzl.,  $\text{CS}_2$ , l. in h. A., Aceton, Chlf. u. Pyridin. W. spaltet beim Kochen leicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2969—75. 10/12. [1/10.] 1921. Dresden, Techn. Hochschule.)

BENARY.

Wilhelm Steinkopf und Kurt Buchheim, *Über die Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf Toluol*. Die Rk. wurde ohne Katalysator und in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  vorgenommen. Im ersten Falle findet Rk. erst beim Erwärmen auf ca.  $60^\circ$  statt unter lebhafter Gasentw. Die Gase enthalten neben viel  $\text{HCl}$  erhebliche Mengen  $\text{SO}_2$ . Beim Abdestillieren vom Unveränderten im Vakuum wurde mit W. versetzt und isoliert: p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfochlorid, Dichlortoluol, wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Isomeren und ein Monochlorditolylsulfon, das auch aus o-Chlortoluol und p-Toluolsulfochlorid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  in PAe. synthetisiert werden konnte, und das aufgefaßt wird als 4-Chlor-3,4'-ditolylsulfon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{ClS}$ , aus A. in Ggw. von Tierkohle seidenglänzende Nadeln, F.  $135,5\text{--}36^\circ$ , wl. in k. A., Bzl., Toluol, w. erheblich leichter. Pyrosulfurylchlorid entfaltet also eine sulfonierende und chlorierende Wrkg. unter Zers. in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$  und  $\text{Cl}$ . B. der p-Toluolsulfonsäure und ihres Chlorids erfolgt entweder über das p-Toluolsulfonsäureanhydrid, das vielleicht primär entstanden:



Dichlortoluol entstammt der Spaltung des Pyrosulfurylchlorids, das Sulfon dürfte aus der Einw. von gebildetem o-Chlortoluol auf p-Toluolsulfochlorid herrühren. — In Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  findet die Rk. zwischen Pyrosulfurylchlorid und Toluol schon



in der Kälte — bei  $-5$  bis  $0^\circ$  durchgeführt — statt. Isoliert wurden: *p*-Toluolsulfonsäure, *o*- und *p*-Clortoluol, *p*-Ditolylsulfon und in geringer Menge Nadeln neben Blättchen von Sulfon, mit Ä. aus harzigen Bestandteilen als Rückstand bei Dest. der erhaltenen Öle herausgelöst. Die Nadeln, aus verd. A. waren S-frei und Cl-haltig. F.  $215-217^\circ$  unter Sublimieren. Die B. von *p*-Tolylsulfon ist zu erklären durch Bk. von primär entstandenem *p*-Toluolsulfochlorid mit Toluol unter Wrkg. von  $\text{AlCl}_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2963—68. 10/12. [24/9.] 1921. Dresden, Techn. Hochschule.)

BENARY.

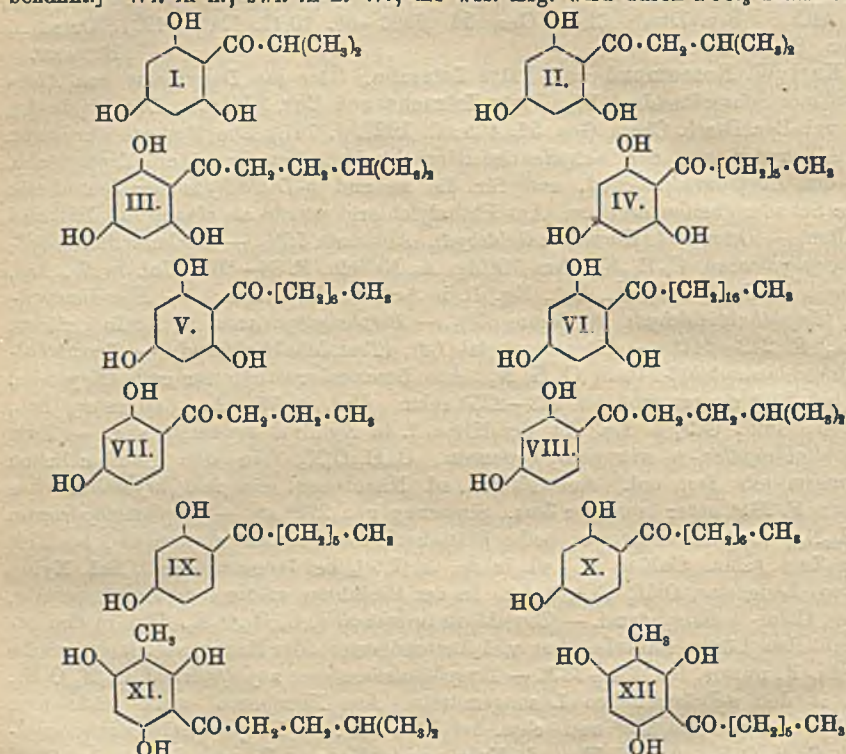
Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche, *Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden*. IV.: Fritz Zetzsche und Chr. Flütsch, *Dialdehyde* (I.). (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 425; C. 1921. I. 787.) Die Methode der Darst. von Aldehyden aus den betreffenden Säurechloriden hat für höhere aliphatische, wie den *Korksäuredialdehyd*, und für die *m*- und *p*-*Dialdehyde* der *Benzolreihe* keine Schwierigkeiten ergeben. Aus Phthalylchlorid wurde als Hauptprod. *Phthalid* erhalten. — *Octandial* (*Korksäuredialdehyd*). Ausbeute  $76\%$ . — *Korksäuredialdehydbisphenylhydraxon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Aus  $70\%$  ig. A. Nadeln, F.  $84-86^\circ$ . Unl. in W., Lg., mäßig l. in Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Ä., Bzl., Eg., ll. in Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. A. — *Phendimethyl-(1,3)*, (*Isophthaldialdehyd*). Ausbeute  $83\%$ . — *Bisphenylhydraxon*. Hellgelb gefärbte Verb., F.  $242-244^\circ$ . — *Phendimethyl-(1,4)*, (*Terephthaldialdehyd*). — *Terephthaldialdehyd-bisnaphthyl-1-imid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Aus Benzoesäureäthylester gelbe Krystalle, die bei  $210^\circ$  sintern und bei  $223-225^\circ$  schm. Unl. in W., A., Essigester, Bzl., Aceton, Chlf.,  $\text{CCl}_4$  u. Lg. In der Hitze l. in Xylol u. Acetessigester. — *Terephthaldialdehydbis-p-nitrophenylhydraxon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$ . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unl. Aus 15 Tln. sd. Nitrobenzol ein fein kristallinisches Pulver, F.  $281^\circ$  unter lebhafter Zers., Sinterung von  $272^\circ$  an. — *Bisphenylhydraxon*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Aus Acetessigester gelbe Blättchen, die bei  $265^\circ$  sintern und bei  $278^\circ$  unter Zers. schm. Unl. in W., wl. in Ä., A. ( $2,5\%$  bei langem Sieden), Bzl., Xylol, Aceton, Essigester, Chlf.,  $\text{CCl}_4$  u. Lg. In der Siedehitze mäßig l. in Acetessigester, Brom-, Chlor- u. Nitrobenzol. — *Terephthalsäuredianilid*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ . Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus viel Acetessigester oder Nitrobenzol lange, weiße Nadeln, F. unzers. bei  $334-337^\circ$ . — *Terephthalsäurebis- $\alpha$ -naphthylamid*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$ . Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol weiße Nadelchen. Das Prod. sintert bei  $325^\circ$  und schm. bei  $334-335^\circ$ . — *Terephthalsäurebisdiphenylamid*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_4$ . Aus 15 Tln. sd. Xylol weiße Nadeln, F. nach Sintern bei  $268^\circ$ , bei  $272-273^\circ$  unter Zers. Wl. in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Benzol-KW-stoffen, Nitrobenzol und Acetessigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2888—93. 12/11. [10/9.] 1921. Bern, Inst. f. org. Chemie.)

SONN.

P. Karrer und S. Rosenfeld, *Oxycarbonylverbindungen*. VI. *Über Phloroglucin- und Resorcinketone*. (V. vgl. KARRER und FERLA, Helv. chim. Acta 4. 203; C. 1921. I. 902.) Um über die wirksamen Gruppen der Anthelminthica Klarheit zu gewinnen, wurden einige Homologen des früher beschriebenen Phlorbutyrophenons (vgl. KARRER, Helv. chim. Acta 2. 466; C. 1920. I. 420) dargestellt. Die pharmakologische Prüfung durch STEAUB ergab, daß Phlorisovalerophenon, Phlorönanthophenon, Phlorcaprylophenon und Phlorstearophenon, als Mg-Salze injiziert, in letalen Dosen die Würmer nicht zum Zerfließen bringen; dagegen verhalten sich Resbutyrophenon, Resisocapronophenon und namentlich Phlorisocapronophenon ähnlich der Filixsäure. Demnach kann der Phloroglucinkern der Filixpräparate durch den Resorcinkern ersetzt werden; ebenso lassen sich die als Träger der spezifisch anthelminthischen Wrkg. angesehenen Buttersäure-, bzw. Isobuttersäurereste durch andere Säurereste vertreten. In der homologen Reihe der Phloroglucinfettsäureketone bedeutet Phlorisocapronophenon das Maximum der Wirksamkeit gegen Würmer. Die Ketone wurden in der Weise dargestellt, daß man die trockene äth.



Lsg. von Phloroglucin, bezw. Resorcin, Fettsäurenitril und  $ZnCl_2$  mit  $HCl$ -Gas sättigte und das meist krystallisierende Ketimidchlorhydrat mit h. W. verseifte. — *Phlorisobutyrophenon* (I.). Verwitternde Rhomboeder mit ca.  $2H_2O$  aus verd. A., F.  $68^\circ$ , wasserfrei  $138-140^\circ$ . [Die früher erhaltene Verb. krystallisierte mit  $1H_2O$  in Nadeln, F. wasserfrei  $177-178^\circ$ . Worauf diese Unterschiede beruhen, ist unbekannt.] Wl. in h., swl. in k. W.; die wss. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  braunrot. —



*Phlorisovalerophenon* (II.). Rasch verwitternde Nadeln, Blättchen oder Rhomboeder aus W. mit anscheinend  $1H_2O$ , F. ca.  $95^\circ$ , wasserfrei  $177-178^\circ$ . Ll. in A. und Ä., swl. in k. W.  $FeCl_3$  färbt die wss. Lsg. braunrot. — *Phloriscapronophenon* (III.). Blättchen mit  $1H_2O$  aus W., F.  $104^\circ$ , wasserfrei  $122^\circ$ . Wl. in W.; die wss. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  braunrot. — *Phlorönanthophenon* (IV.). Mit Heptylsäurenitril. Blättchen mit  $1H_2O$  aus W., F.  $98-100^\circ$ , wasserfrei  $107^\circ$ . — *Phlorcaprylophenon* (V.). Fettige Blättchen mit  $1H_2O$ , F.  $106^\circ$ , wasserfrei  $124^\circ$ . — *Phlorstearophenon* (VI.). Gelbliches Pulver aus Bzl., F.  $126-127^\circ$ . Ll. in A., Ä., Essigester, w. Bzl. und Lg. Enthält, aus W. umgel.,  $1H_2O$ . Die wss.-alkoh. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  braunrot. — *Resbutyrophenon* (VII.). Nadeln mit  $0,5H_2O$  aus h. W. oder verd. A., F.  $51-52^\circ$ , wasserfrei  $70^\circ$ . — *Resiscapronophenon* (VIII.). Wasserfreie Nadeln oder Blättchen aus verd. A., F.  $78^\circ$  und  $83-84^\circ$ . Einmal wurden Blättchen erhalten, F. lufttrocken  $47^\circ$ . Ll. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., swl. in k., etwas mehr in h. W.  $FeCl_3$  färbt die wss. Lsg. braunrot. — *Resönanthophenon* (IX.). Blättchen mit  $0,5H_2O$  aus W., F.  $43^\circ$ , wasserfrei  $49^\circ$ . — *Rescaprylophenon* (X.). Blättchen mit  $0,5H_2O$  aus W. oder verd. A., F.  $58^\circ$ , wasserfrei



59°. — *Methylphlorisocapronophenon* (XI). Krystalle aus W. und verd. A., F. der bei 110° getrockneten Substanz 156°. — *Methylphlorönanthophenon* (XII). Krystalle mit 1H<sub>2</sub>O aus verd. A., F. wasserfrei 143—144°. — *Methylphlorcaprylophenon* (XIII). Blättchen mit 1H<sub>2</sub>O aus verd. A., F. wasserfrei 135°. (Helv. chim. Acta 4. 707 bis 717. 11/7. [1/10.] 1921. Zürich, Univ.)

RICHTER.

Carl Th. Mörner, *Weitere Beiträge zur Chemie der Homogentisinsäure*. II. Mitt. *Verhalten der Homogentisinsäure gegen Ferrichlorid beim Kochen*. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 306; C. 1912 II. 824) Homogentisinsäure bildet beim Kochen mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg. kein Benzochinon oder eine chinonähnlich riechende Substanz. Unter bestimmten Bedingungen entsteht dagegen aus Homogentisinsäure und *Benzochinonessigsäure* mit FeCl<sub>3</sub> eine flüchtige, chlorierte Chinonsubstanz, welche sich im Destillat krystallisiert abscheidet und sich mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrieren läßt. Das Ende der Chinonb. erkennt man mit Hilfe einer empfindlichen Rk. mit KCNS (5 ccm 50%ig. Lsg. zu 100 ccm Destillat), welches gelbbraungraurote Ndd. bildet. Das Chinon bildet messingglänzende blättrige Krystalle aus A., PAe. oder Lg., F. 90—91°, ll. in Ä. und Aceton. Sublimiert auf dem W.-Bad. Beim Aufbewahren graue Verfärbung, geruch- und geschmacklos, färbt die Haut braun. Nach Behandlung mit HJ oder SO<sub>2</sub> entsteht ein chlorärmeres Prod. vom F. 149—150°. Die Ausbeute ist in hohem Grade vom Gehalt der wss. Lsg. an FeCl<sub>3</sub> abhängig, optimal bei 37%, bei Verwendung von Benzochinonessigsäure etwas größer als bei Verwendung äquivalenter Mengen Homogentisinsäure, und größer, wenn das Versuchsmaterial erst nach eingetretenem Kochen zu der FeCl<sub>3</sub>-Lsg. gegeben wird. Von Einfluß auf die Ausbeute ist ferner die Menge des Versuchsmaterials und das Volumen der FeCl<sub>3</sub>-Lsg. Das Optimum liegt bei einer zur FeCl<sub>3</sub> Menge sehr geringen Substanzmenge. Unter den günstigsten Bedingungen (Dest. von 1/2 g, nach Beginn des Kochens hinzugesetzt, mit 400 ccm 37%ig. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. im 700 ccm-Fraktionskolben, Destillat 100 ccm) betrug die Gesamtausbeute 7,5 g Chinonsubstanz. Die B. des Chinons ist nicht durch eine Verunreinigung des FeCl<sub>3</sub> durch freies Cl<sub>2</sub> bedingt. Eine bereits angewandte FeCl<sub>3</sub>-Lsg. liefert nur eine unbeträchtliche Menge Chinon. Die Ursache hierfür liegt in der B. von FeCl<sub>2</sub> und freier HCl. Der eigentümliche Chlorierungseffekt des FeCl<sub>3</sub> konnte außer bei der Homogentisinsäure und der Benzochinonessigsäure nur noch beim *Homogentisinsäurelacton* beobachtet werden, andere verwandte Substanzen — Benzohydrochinon, Arbutin, Toluhydrochinon, Gentisinsäure — lieferten keine krystallisierten Chinone. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 67—84. 10/11. [12/9.] 1921.)

GUGGENHEIM.

Carl Th. Mörner, *Weitere Beiträge zur Chemie der Homogentisinsäure*. III. Mitteilung. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 67; vorst. Ref.) Homogentisinsäure, aus dem Pb-Salz dargestellt, krystallisiert aus W. in großen glasklaren solitären oder wenig zusammenhängenden, rechteckigen Prismen, monoklin, lang prismatisch ausgezogen senkrecht zur Symmetrieebene. Flächen in der Zone der b-Achse, mit Ausnahme für (100) stark gestreift. Von übrigen Flächen sind nur (010) kristallographisch bestimmbar. Auslöschungswinkel für Na-Licht gegen (100) = 10°20'. Über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verlieren die Krystalle 1 Mol. = 9,68 H<sub>2</sub>O. Entgegen den Angaben von WOLKOW und BAUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 15. 228) verwandelt sich die wasserfreie Homogentisinsäure bei 100° nicht oder in sehr geringem Maße in das Lacton. Auch bei 130° beträgt der Gewichtsverlust nur 1,5%, statt der berechneten 10,7%, gegen 135° erfolgt unter Lactonb. Sublimation und teilweiser Zers. ein Gewichtsverlust von 15—17%. Der Mittelwert der Löslichkeit W.-freier Homogentisinsäure bei 17,5° beträgt 1:1,8. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 85—90. 10/11. 12/9.] 1921.)

GUGGENHEIM.

K. v. Auwers und K. Ziegler, I. *Über Kohlenwasserstoffe der Semibenzolgruppe*. Vff. haben einige Homologe des einzigen bisher bekannten „Semibenzols“ (IV.,

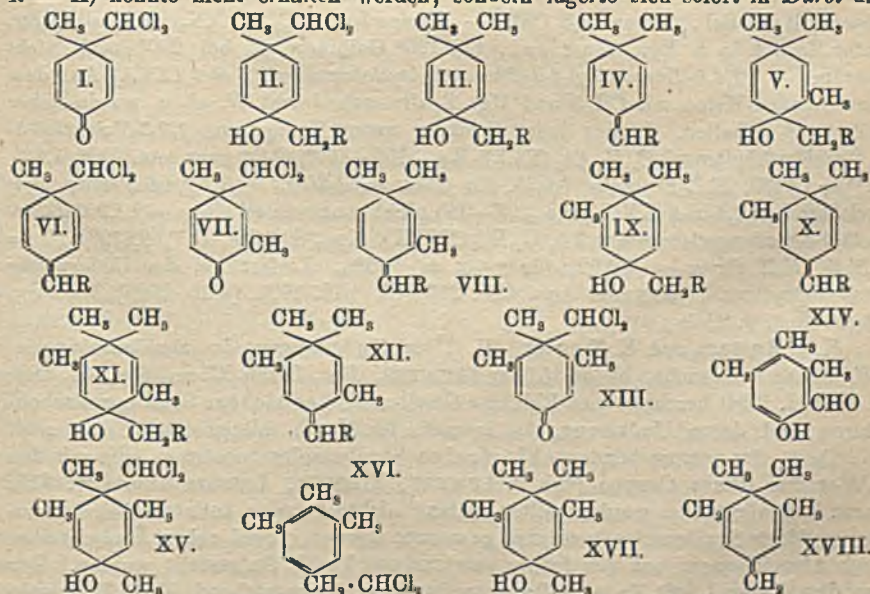


R = H) dargestellt und untersucht. Die aus Phenolen, Chlf. und Alkali erhältlichen Ketone I. wurden nach GRIGNARD in die Carbinole II. übergeführt. Diese lieferten durch Red. mit Na und feuchtem Ä. die Alkohole III., aus denen durch Wasserabspaltung beim Schütteln mit eiskalter 10%ig.  $H_2SO_4$  die Semibenzole IV. entstanden. Die zuverlässig rein erhaltenen 1,1-Dimethylcyclohexadien-2,5-ole-4 (III.) krystallisieren aus PAe. farblos, sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ll. und in k. W. zll. Die Kpp. konnten der großen Empfindlichkeit gegen Säuren wegen nur in zwei Fällen genau bestimmt werden; die Verb. sind schon bei gewöhnlicher Temp. recht flüchtig und riechen charakteristisch durchdringend. Beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  oder Behandlung mit Halogenwasserstoff tritt sehr leicht Umlagerung in ein echtes Benzolderiv. ein. Der aus dem Carbinol V. (R = H) zu erwartende KW-stoff konnte nicht erhalten werden, weil er sich schon mit k. verd.  $H_2SO_4$  in *Durol* umlagert. Die Semibenzole (IV.) halten sich selbst in reinstem Zustande nur wenige Tage unverändert. Da die Doppelbindungen in den *Carbinolen* (III.) nicht konjugiert sind, verhalten sich diese spektrochemisch n. Die *Semibenzole* haben weit größere Mol.-Refr. u. -Dispersion als die isomeren Benzole. Die Brechungsindices beider Reihen sind nicht wesentlich voneinander verschieden, aber die Semibenzole besitzen geringere D., haben also ein lockereres Gefüge als die aromatischen KW-stoffe. Die Semibenzole haben niedrigeren Kp. als die aromatischen Isomeren, doch sind die Unterschiede ungleich groß. Die spezifischen Exaltationen der Semibenzole sind verhältnismäßig sehr hoch. Sie stimmen darin ungefähr mit den Fulvenen überein. Die Konjugation im Ring der letzteren macht sich also optisch nicht bemerkbar. Im Vergleich mit solchen hydroaromatischen KW-stoffen, die gleichfalls eine semicyclische Doppelbindung, aber nur eine Doppelbindung im Ring enthalten, sind die Exaltationen des Brechungsvermögens sehr beträchtlich, die des Zerstreungsvermögens merklich erhöht, doch wird diese Wrkg. der zweiten endocyclischen Doppelbindung durch einen störenden Substituenten wieder aufgehoben. Die Exaltationen der *gechlorten Stammketone* (I.) sind bei ungestörter Konjugation weit geringer als die der halogenfreien Semibenzole (IV.), doch werden bei den Ketonen die Überschüsse durch störende Substituenten nicht verringert, sondern ein wenig gesteigert.

Die Konst. der Semibenzole wird dadurch bewiesen, daß das 1,1-Dimethyl-4-äthencyclohexadien-2,5 (IV., R =  $CH_3$ ) bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Dimethylmalonsäure und Essigsäure liefert. Die Semibenzole werden leicht hydriert und bromiert, doch wurden keine einheitlichen Prodd. erhalten. Im Gegensatz zu den früher (vgl. v. AUWERS, LIEBIGS Ann. 352. 219; C. 1907. I. 1580) untersuchten Dichlorderiv. (VI.) lagern sich die halogenfreien Semibenzole (IV.) unter dem Einfluß von Wärme nicht in aromatische KW-stoffe um, mit größter Leichtigkeit dagegen unter dem Einfluß von Säuren. Im allgemeinen sind die höheren Homologen beständiger als die niedrigeren, besonders die Äthenderiv. beständiger als die Methenderiv. Praktisch führt man die Umlagerung am besten in Eg. mit 70%ig.  $H_2SO_4$  aus. Die Umlagerung verläuft so, daß ein  $CH_3$  der gem. Gruppe an ein benachbartes C-Atom des Kernes tritt. Nur wenn beide o-Stellungen besetzt sind, wandert das  $CH_3$  in die m-Stellung. Können durch Übertritt des  $CH_3$  in die o-Stellung isomere KW-stoffe entstehen, so bildet sich die Verb. mit möglichst gleichförmiger Verteilung der Substituenten im Kern. Ob daneben isomere Verb. entstehen, ist fraglich. Substituenten in o-Stellung zur gem. Dimethylgruppe erhöhen die Beständigkeit der Semibenzole. In merkwürdigem Gegensatz zu diesen Beobachtungen steht das früher (l. c.) beschriebene Verh. der chlorierten Semibenzole (VI.), bei denen die Gruppe  $-CHCl_2$  in die p-ständige Seitenkette springt; nur mit konz.  $H_2SO_4$  scheint eine ähnliche Umlagerung vor sich zu gehen, wie bei den halogenfreien Semibenzolen.



Versuche. Die früher beschriebene Darst. der *gechlorten Ketone* (I. u. Homologe) und der chlorfreien Carbinole (III. und Homologe) wurden in einigen Fällen verbessert. — *1,1-Dimethyl-4-methencyclohexadien-2,5*,  $C_8H_{12}$  (IV., R = H) (vgl. v. AUWERS, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1602; C. 1911. II. 137).  $Kp_{12}$  38 bis  $40^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,833,  $n_D^{20} = 1,5011$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,86$ , für  $\gamma - \alpha = +58\%$ . Lagert sich in Eg. mit einem Tropfen konz. HCl unter Selbsterwärmung in *Pseudocumol* um. — *1,1-Dimethyl-4-äthylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{10}H_{16}O$  (III., R =  $CH_3$ ), Tafeln oder Nadeln aus PAe., F.  $46-47^\circ$ . — *1,1-Dimethyl-4-äthencyclohexadien-2,5*,  $C_{10}H_{14}$  (IV., R =  $CH_3$ ),  $Kp_{16}$  71– $73^\circ$ ,  $Kp_{26}$  81,5– $84^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,857,  $n_D^{20} = 1,513$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,60$ , für  $\gamma - \alpha = +57\%$ . Liefert mit Eg. + HCl *as. Äthyl-o-xytol*,  $C_{10}H_{14} = C_6H_5(CH_2)_2^{1,2}(C_2H_5)^4$ .  $Kp.$  186– $187^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,874,  $n_D^{20} = 1,5027$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,40$ , für  $\gamma - \alpha = +16\%$ . (Zum Vergleich wurde dargestellt: *as. Aceto-o-xytol*,  $C_{10}H_{12}O$ ,  $Kp.$  244– $246^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  1,003,  $n_D^{20} = 1,5388$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,90$ , für  $\gamma - \alpha = +48\%$ .) — *1,1-Dimethyl-4-propencyclohexadien-2,5*,  $C_{11}H_{16}$  (IV., R =  $C_2H_5$ ). Nicht ganz rein erhalten.  $Kp_{15}$  85– $89^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,858,  $n_D^{20} = 1,504$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = 1,11$ , für  $\gamma - \alpha = +44\%$ . Liefert bei der Umlagerung *as. Propyl-o-xytol*,  $C_{11}H_{16}$ .  $Kp.$  201– $203^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,864– $0,871$ ,  $n_D^{20} = 1,4954-1,5007$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,36$  bis  $+0,44$ , für  $\gamma - \alpha = +15$  bis  $+17\%$ . (Zum Vergleich wurde dargestellt: *as. Propionyl-o-xytol*,  $C_{11}H_{14}O$ . Aus o-Xylol, Propionylchlorid und  $AlCl_3$ .  $Kp.$  258– $262^\circ$ . — *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{17}ON_3$ , Nadeln aus A., F. 192 bis  $193^\circ$ , zwl.) — *Keton*  $C_9H_{10}OCl_2$  (VII.).  $Kp_{18}$  147,5– $149^\circ$ , F. 56– $57^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  1,241,  $n_D^{20} = 1,5440$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,85$ , für  $\gamma - \alpha = +34\%$ . — *1,1,3,4-Tetramethylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{10}H_{16}O$  (V., R = H). Aus vorstehendem Keton mit  $CH_3J$  und Mg. Nadeln aus PAe., F. 50,5– $51,5^\circ$ . Das zugehörige Semibenzol (VIII., R = H) konnte nicht erhalten werden, sondern lagerte sich sofort in *Durol* um.



*1,1,3-Trimethyl-4-äthylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{11}H_{16}O$  (V., R =  $CH_3$ ), Krystalle aus PAe., F. 47– $48^\circ$ . — *1,1,3-Trimethyl-4-äthencyclohexadien-2,5*,  $C_{11}H_{14}$  (VIII., R =  $CH_3$ ),  $Kp_{15}$  85– $86^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,879,  $n_D^{20} = 1,5160$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,95$ , für  $\gamma - \alpha = +41\%$ , gibt bei der Umlagerung *sym. Äthylpseudocumol*,  $C_{11}H_{16} = C_6H_5(CH_2)_3^{1,2,6}(C_2H_5)^4$ ,  $Kp.$  210– $211^\circ$ ,  $D_{20}^{20}$  0,887,  $n_D^{20} = 1,5111$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,39$ ,



für  $\gamma-\alpha = +18\%$ . — *Dibromderiv.* des sym. Äthylpseudocumols,  $C_{11}H_{14}Br_2$ , Kristalle, F.  $55^\circ$ , nicht  $218^\circ$ , wie TÖHL und KARCHOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1531) angeben. — *1,1,2,4-Tetramethylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{10}H_{16}O$  (IX., R = H), Kp.<sub>15</sub>  $83-87^\circ$ , F. ca.  $10-20^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,925, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4824,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,08$ , für  $\gamma-\alpha = +2\%$ . — *1,1,2-Trimethyl-4-methencyclohexadien-2,5*,  $C_{10}H_{14}$  (X., R = H), Kp.<sub>15</sub>  $60-65^\circ$  unter starker Polymerisation. Wurde nicht ganz rein erhalten. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,866, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5139,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,26$ , für  $\gamma-\alpha = +48\%$ . Liefert bei der Umlagerung unter starker Polymerisation anscheinend *Isoduro*l. — *1,1,3,4,6-Pentamethylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{11}H_{18}O$  (XI., R = H), Kp.<sub>15</sub>  $85-95^\circ$ , nicht ganz rein erhalten. — *1,1,3,6-Tetramethyl-4-methencyclohexadien-2,5*,  $C_{11}H_{18}$  (XII., R = H), Kp.<sub>15</sub>  $77^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,977, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5147,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,95$ , für  $\gamma-\alpha = +43\%$ , liefert bei der Umlagerung *Pentamethylbenzol*,  $C_{11}H_{16}$ , Kp.  $215-225^\circ$ , F.  $50-52^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8786, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,921, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5287,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,41$ , für  $\gamma-\alpha = +19\%$ . — *1,1,3,6-Tetramethyl-4-äthylcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $C_{12}H_{20}O$  (XI., R = CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>15</sub>  $93-100^\circ$ , wurde nicht rein erhalten. — *1,1,3,6-Tetramethyl-4-äthencyclohexadien-2,5*,  $C_{12}H_{18}$  (XII., R = CH<sub>3</sub>), Kp.<sub>17</sub>  $99-101^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,882, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5133,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,73$ , für  $\gamma-\alpha = +38\%$ . Die Umlagerung wurde nicht genauer untersucht. — *1,2,6-Trimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4*,  $C_{10}H_{13}OCl_2$  (XIII.). Aus Hemellithenol mit Chlf. und NaOH. Im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Platten oder Blättchen aus Bzn. oder Bzl. + PAe., F.  $107,5-108,5^\circ$ , II. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{15}ON_3Cl_2$ , Kristallpulver, F.  $218^\circ$ , wl. in allen Lösungsmitteln außer Eg. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $C_{10}H_{11}O_2 \cdot N_2Cl$ , rote Nadeln aus verd. Essigsäure oder verd. Aceton, F.  $190^\circ$ , sonst swl. — *1,2,3-Trimethyl-5-oxylbenzaldehyd-6*,  $C_{11}H_{13}O_2$  (XIV.). Als Nebenprod. bei der Darst. vorstehenden Ketons. Nadeln und Prismen aus A. oder Bzn., F.  $77-78^\circ$ , siedet unzers., II. in Bzl, Aceton und Chlf. — *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Kristallpulver, unter Zers. I. in h. Eg., sonst swl., bei  $130^\circ$  Gelbfärbung, bei  $250^\circ$  noch nicht geschm. — *1,2,4,6-Tetramethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4* (XV.). Aus dem vorstehenden Keton mit CH<sub>3</sub>J und Mg. Spaltet sehr leicht W. ab u. wurde daher nicht rein erhalten. Liefert beim Erhitzen unter Umlagerung *1,2,3-Trimethyl-5-β,β-dichloräthylbenzol*,  $C_{11}H_{14}Cl_2$  (XVI.), Kp.<sub>19</sub>  $155-159^\circ$ , nicht ganz rein. D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,144, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5439,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,35$ , für  $\beta-\alpha = +20\%$ . — *1,1,2,4,6-Pentamethylcyclohexadien-2,5-ol-4* (XVII.), Kp.<sub>15</sub>  $97-98^\circ$ , nicht ganz rein erhalten. — *1,1,2,6-Tetramethyl-4-methencyclohexadien-2,5*,  $C_{11}H_{18}$  (XVIII.), Kp.<sub>15</sub>  $89-90^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,879, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5149,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,92$ , für  $\gamma-\alpha = +45\%$ . Liefert bei der Umlagerung *Pentamethylbenzol*. (LIEBIGS Ann. 425. 217-80. 8/12. 1921. [4/10. 1920], Marburg, Chem. Inst. d. Univ.)

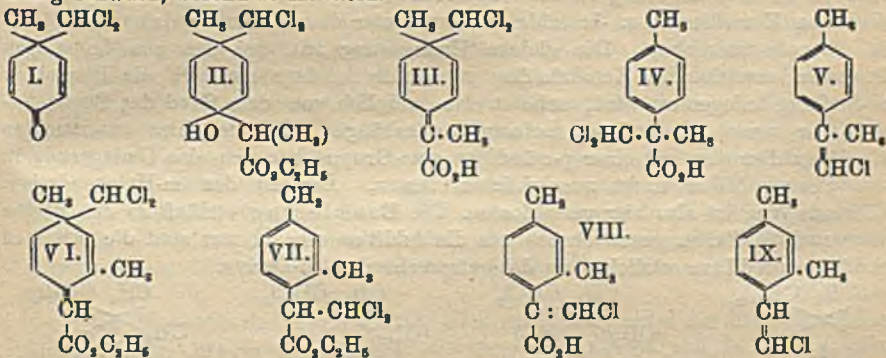
POSNER.

K. v. Auwers und K. Ziegler, II. *Über Carbonsäuren der Semibenzolgruppe*. Vff. haben untersucht, ob die früher (AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 588; G. 1911. I. 1054) beschriebenen Rkk. zur Gewinnung gechlorter Semibenzolcarbonsäuren und deren Umlagerung in aromatische Verbb. allgemeiner Natur sind. Die Darst. der entsprechenden chlorfreien Semibenzolcarbonsäuren, die mit den KW-stoffen dieser Gruppe (vgl. v. AUWERS, ZIEGLER, LIEBIGS Ann. 425. 217; vorst. Ref.) verglichen werden sollten, gelang nicht; dagegen konnten einige homologe *gechlorte Semibenzolcarbonsäuren* gewonnen werden, wobei neben Ähnlichkeiten auch Abweichungen von den früher untersuchten Verbb. festgestellt wurden. Der aus dem Keton I. mit Zn u.  $\alpha$ -Brompropionsäureester entstehende Ester II. konnte nicht rein erhalten werden, weil er zu leicht W. abspaltete, wohl aber die zugehörige Säure. Durch Schütteln mit Ameisensäure lieferte der Ester II. das Semibenzolderiv. III., das auch zur zugehörigen Säure verseift werden konnte. Diese

<sup>a</sup>) Im Original steht irrtümlich 1,1,3,5. — D. Ref.



Säure lagert sich beim Schmelzen in die *Tolyldichlorisobuttersäure* IV. um, doch findet daneben auch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung statt. Diese Säure kann durch Verseifung ihres Esters nicht erhalten werden. Mit Säuren liefert dieser Ester nur Schmierer, mit Alkali aber das *Dimethylchlorstyrol* V. Mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester konnte das Keton I. bisher nicht kondensiert werden. Das aus *as. m*-Xylenol erhaltene homologe Chlorketon kondensiert sich mit Bromessigester in *n*. Weise, doch entsteht sofort das Semibenzolderiv. VI., aus dem die zugehörige Säure gewonnen werden kann. Ester u. Säure sind ungewöhnlich beständig; beide lagern sich erst bei ca.  $150^\circ$  in den aromatischen Ester VII., bezw. die entsprechende Säure um. Letztere liefert mit Alkali *Dimethylchloratropasäure* (VIII.), mit Soda *Dimethylchlorstyrol* (IX.). Man wird also annehmen dürfen, daß die Chlorketone vom Typus I. sich allgemein mit passenden Bromfettsäureestern kondensieren und weiter in *Semibenzolcarbonsäuren* überführen lassen. Bei den Estern der letzteren konnte ihrer Gelbfärbung wegen nur die Refraktion, nicht die Dispersion bestimmt werden. Sie zeigen entsprechend der vorhandenen gehäuften Konjugation starke Exaltationen; der Einfluß des  $\text{CH}_2$  als „störenden“ Substituenten ist verhältnismäßig schwach, besonders im Kern.

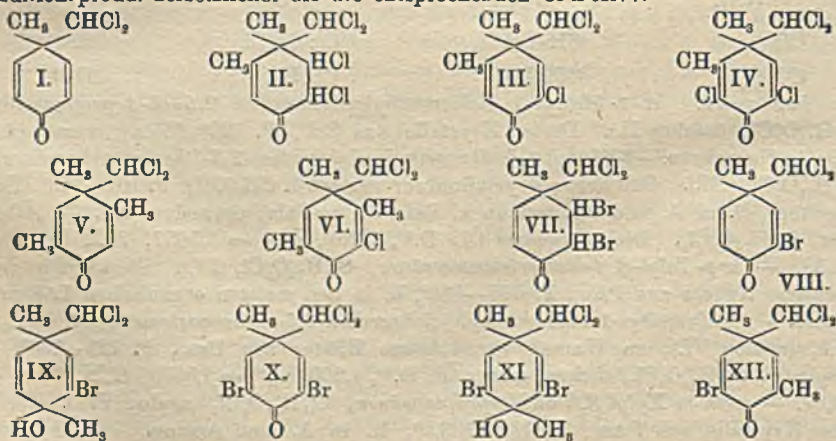


Versuche.  $\alpha$ -1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-ol-4-propionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$  (analog II). Derbe Krystalle aus Bzl., F.  $123^\circ$  (Zers.), verschmiert beim Aufbewahren. — 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-äthen- $\alpha$ -carbonsäure-4,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$  (III). Gelbliches Krystallpulver aus verd.  $\text{CH}_3(\text{OH})$ , F.  $101-103^\circ$  (Umlagerung), ll. in A. und Eg., wl. in k. Bzl. — Ag-Salz, pulveriger Nd. — Äthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Dickes, gelbes Öl,  $D_{20}^4$  1,201,  $n_D^{20} = 1,5657$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,58$ . —  $\alpha$ -*p*-Tolyl- $\beta$ -dichlorisobuttersäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$  (IV.). Sternförmig verwachsene Nadeln aus PAe., F.  $135-136^\circ$ , ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 1,3-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-methencarbonsäure-4,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}_2$  (analog VI.), zu Warzen verwachsene Blätter aus Bzn., F.  $125-126^\circ$ . — Äthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$ , dickes, gelbes Öl,  $D_{20}^4$  1,200,  $n_D^{20} = 1,5679$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,67$ . —  $\alpha$ -*as. m* Xylyl- $\beta$ -dichlorpropionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$  (analog VII.). Gelbliche Krystalle aus PAe., F.  $132-133,5^\circ$ , ll. in A. und Aceton. — Äthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$  (VII.),  $Kp_{16}$   $170-175^\circ$ . — 2,4-Dimethyl- $\beta$ -chlorstyrol (IX.),  $Kp_{14}$   $115$  bis  $120^\circ$ , liefert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  2,4-Dimethylbenzaldehyd. — 2,4-Dimethyl- $\beta$ -chloratropasäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}$  (VIII.), derbe Tafeln aus PAe., F.  $111^\circ$ , ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. (LIEBIGS Ann. 425. 280-94. 8/12. 1921. [4/10. 1920.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

K. v. Auwers und K. Ziegler, III. Über Chlor- und Bromderivate alkylierter Cyclohexadienone. Es ist früher (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 788; C. 1911. I. 1210) gezeigt worden, daß das aus *p*-Kresol erhaltene Keton I. ein oder zwei Moleküle  $\text{Cl}_2$  addiert und dann unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  Mono- oder



Disstitutionsprodd. des ursprünglichen Ketons liefert, deren Cl-Atome in o-Stellung zum CO stehen. Dagegen verhinderte eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe in o-Stellung zum CO die Cl-Addition an die betreffende Doppelbindung. Diese Verss. wurden nachgeprüft und bestätigt gefunden. Ferner wurde gefunden, daß im Gegensatz zu einem o-ständigen Substituenten ein solcher in m-Stellung zur CO-Gruppe die Cl-Anlagerung nicht zu verhindern vermag, aber doch erschwert. Dementsprechend nimmt das aus Pseudocumenol entstehende Keton V. unter den günstigsten Bedingungen nur ein Molekül  $\text{Cl}_2$  auf und liefert das Monochlorsubstitutionsprod. VI. Das Ausbleiben der B. von m-Derivv. dieser Ketone stimmt zu den bekannten Substitutionsgesetzen der Phenole, bei denen gleichfalls eine Abneigung gegen die Halogenierung in m-Stellung besteht. Bei allen diesen Rkk. findet wahrscheinlich ein unmittelbarer Ersatz von H durch Halogen überhaupt nicht statt, vielmehr zunächst Anlagerung von Halogen an die Doppelbindungen des Benzolkerns, was nach bekannten Gesetzmäßigkeiten zur B. von o- u. p-Derivv. führen muß. Wenn alle o- und p-ständigen H-Atome ersetzt sind, könnten an sich die m-ständigen an die Reihe kommen, doch entstehen dann unter dem steigenden Einfluß der OH-Gruppe durch Anlagerung an die Doppelbindung  $\text{X}\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{OH}$  die von ZINCKE erforschten Ketochloride u. -bromide, die erst unter dem Einfluß umlagernder Mittel in Phenole übergehen. Die gleiche Umlagerung tritt bei den aus homologen Phenolen entstehenden Ketobaloiden wesentlich leichter ein. Ob ein Phenol in m-Stellung halogeniert wird, scheint also lediglich von dem Grad der Beständigkeit der zuvor entstandenen Ketoverb. abzuhängen. Bei den hier untersuchten Cyclohexadienonen mit einer p-ständigen gem-Gruppe hat sich eine Umlagerung in ein Phenol bisher nicht verwirklichen lassen. Der zu den m-Halogenderivv. führende Weg ist also hier verschlossen. Die Bromierung verläuft in den beiden untersuchten Fällen genau ebenso wie die Addition von Cl, nur sind die primären Additionsprodd. zersetzlicher als die entsprechenden Cl-Derivv.



Versuche. 1,2-Dimethyl-1-dichlormethyl-5,6-dichlorocyclohexen-2-on-4,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_4$  (II). Aus dem aus as. o-Xylenol entstehenden gechlorten Cyclohexadienon in  $\text{CS}_2$  beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$ . Derbe Krystalle, ll. in A., Ä., Chlf., zwl. in k.  $\text{CH}_2\text{OH}$  u. PAc., F. 82–83° (Zers.), zers. sich beim Aufbewahren. — 1,2-Dimethyl-1-dichlormethyl-5-chlorocyclohexadien-2,5-on-4,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}_3$  (III). Aus vorstehender Verb. und K-Acetat in sd. Eg., Prismen aus Bzn. oder  $\text{CS}_2$ , F. 101–102°, all. in den meisten Lösungsmitteln. — p-Nitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ . Gelbe Krystalle aus Eg., F. 206 bis 208°. — 1,2-Dimethyl-1-dichlormethyl-3,5-dichlorocyclohexadien-2,5-on-4,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{OCl}_4$  (IV). Aus dem vorher genannten Ausgangsketon in  $\text{CCl}_4$  beim Sättigen mit  $\text{Cl}_2$



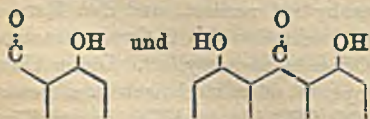
bei  $-20^{\circ}$ , Stehenlassen im Sonnenlicht und Kochen mit K-Acofat in Eg., derbe Krystalle aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , erweicht bei  $87^{\circ}$ , bei  $90^{\circ}$  geschmolzen, ll. in den meisten Lösungsmitteln. Reagiert nicht mit p-Nitrophenylhydrazin. — *1,3,6-Trimethyl-1-dichlormethyl 5 chlorcyclohexadien-2,5-on-4*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}_2$  (VI.). Blättchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $142-143^{\circ}$ , Kp.<sub>15</sub>  $208-212^{\circ}$ , ll. in A., Ä. u. Aceton. Reagiert nicht mit p-Nitrophenylhydrazin. — *1-Methyl-1-dichlormethyl-2,3-dibromcyclohexen 5-on-4*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{Br}_2$  (VII.). Aus dem Keton I. und  $\text{Br}_2$  in  $\text{CS}_2$ . Nadeln, F.  $80-81^{\circ}$ , sehr zersetzlich. Liefert mit K-Acetat in sd. Eg. *1-Methyl-1 dichlormethyl-3-bromcyclohexadien-2,5-on-4*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{Br}$  (VIII.). Verwachsene Krystalle aus Bzn., F.  $89-90^{\circ}$ , Kp.<sub>15</sub>  $183-185^{\circ}$ , ll. in A., Ä. und Aceton. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$ , ziegelrotes Pulver, braune Blättchen aus Bzl., F.  $154-156^{\circ}$ , ll. in A. und Aceton. — *1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-3 bromcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OCl}_2\text{Br}$  (IX.). Aus vorstehendem Keton mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Mg. Rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Bzn., F.  $103-104^{\circ}$ , ll. in A., Ä. und Aceton, nicht unzers. destillierbar. — *1-Methyl-1-dichlormethyl-2,3,5,6 tetrabromcyclohexanon-4*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{Br}_4$ . Aus dem Keton I. und  $2\text{Br}_2$  in  $\text{CS}_2$ . — Cis-trans-Form, scheidet sich zuerst aus; Nadeln aus  $\text{CS}_2$ , F.  $118-119^{\circ}$  (Zers.), zers. sich schnell. — Cis-Form, aus den Mutterlaugen, rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Bzn., F.  $137^{\circ}$  (Zers.), ziemlich lange haltbar. — *1-Methyl-1 dichlormethyl-3,5-dibromcyclohexadien-2,5-on-4*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_2\text{Br}_2$  (X.). Aus vorstehender Tetrabromverb. mit K-Acetat und sd. Eg., Nadeln oder Prismen aus Bzn., F.  $120-121^{\circ}$ . Entsteht auch aus o,o-Dibrom-p-kresol mit  $\text{Chlf.}$  und  $\text{NaOH}$ . *1,4-Dimethyl-1-dichlormethyl-3,5-dibromcyclohexadien-2,5-ol-4*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{Br}_2$  (XI.). Aus vorstehender Verb. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Mg. Rosettenförmig verwachsene Nadeln aus Bzn., F.  $91-92^{\circ}$ , beständig. — *1,3-Dimethyl-1-dichlormethyl-5-bromcyclohexadien-2,5-on-4*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{OCl}_2\text{Br}$  (XII.). Derbe Krystalle aus PAe., F.  $65-66^{\circ}$ , Kp.<sub>18</sub>  $180$  bis  $185^{\circ}$ , ll. in den meisten Lösungsmitteln, reagiert nicht mit p-Nitrophenylhydrazin. (LIEBIGS Ann. 425. 295—313. 8/12. 1921. [4/10. 1920.] Marburg, Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

Otto Dimroth und Theo Faust, *Über die Borsäureester der Oxyanthrachinone*. Unters. über die in der Technik der Oxyanthrachinone viel benutzte Borsäure fehlen bisher. Die Wrkg. wird auf die B. esterartiger Verb. mit Borsäure zurückgeführt, von denen bisher nur eine (vgl. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., D. R. P. 255031; C. 1913. I. 354) beschrieben ist. Es wird nun ein bequemes allgemeines Verf. zur Darst. von Borsäureestern von Oxyanthrachinonen angegeben. Man erhält sie bei der Einw. einer Lsg. von Boressigsäureanhydrid,  $\text{B}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_3$  (PICTET u. GELEZNOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2219; C. 1903. II. 420; DUKELSKI, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 62. 118; C. 1909. I. 1644), in überschüssigem Essigsäureanhydrid auf die Oxyanthrachinone. Dabei beobachtet man charakteristische Farbänderungen, in manchen Fällen prächtige Fluorescenz, und erhält beim Erkalten schön krystallisierende Verb., die, gegen W. sehr empfindlich, damit in Oxyanthrachinone, Borsäure u. Eg. zers. werden. 1-Oxyanthrachinon gibt den 1-Oxyanthrachinonboressigester,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_3$ , der beim Erwärmen im Vakuum 1 Mol. Essigsäureanhydrid verliert, und den Metaborsäureester,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{O}\cdot\text{B}\cdot\text{O}$ , liefert. Dagegen verbindet sich 2-Oxyanthrachinon nicht mit Borsäure, sondern es wird nur die OH-Gruppe acetyliert. Dieser Unterschied zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -ständiger Hydroxylgruppe ist charakteristisch u. allgemein. So gibt Alizarin die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})^2\cdot\text{O}\cdot\text{B}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_3$ ,<sup>1</sup> in der Kälte, in der Wärme das zugehörige Acetylderiv.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)^2\cdot\text{O}\cdot\text{B}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_3$ ,<sup>1</sup> Chinizarin aber eine Diborsäureverb.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2[\text{O}\cdot\text{B}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2]$ ,<sup>1,4</sup>, aus der beim Erwärmen im Vakuum der Dimetaborsäureester,  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{O}\cdot\text{B}\cdot\text{O})_2$ ,<sup>1,4</sup> entsteht; Purpurin ebenfalls einen Diborsäureester, bezw. dessen Acetylderiv. Die Stellung der Borsäuregruppe in den Verb. des Alizarins u. Purpurins ergibt sich aus der B. von 2-Acetylalizarin



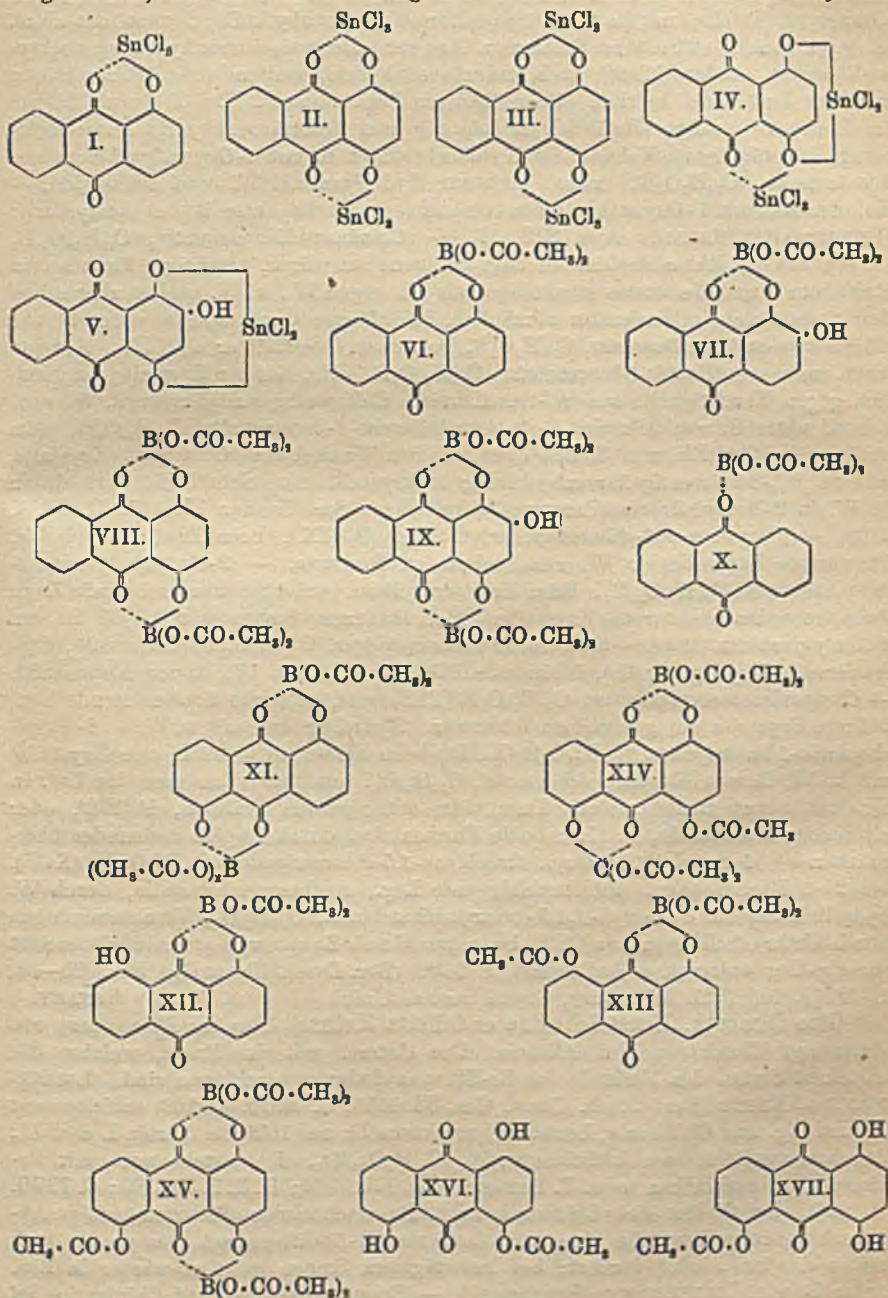
und 2-Acetylporpurin aus den acetylierten Estern (DIMROTH, FRIEDEMANN, KÄMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 481; C. 1920. I. 830) mit k. W. Die B. der Borester ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung ist sehr auffallend, da beim Acetylieren und Methylieren die  $\beta$ -ständigen OH-Gruppen reaktionsfähiger sind. Die besondere Ursache der Rkk. in  $\alpha$ -Stellung wird durch Nebenvalenzbindung zwischen dem Boratom mit der Koordinationszahl 4 u. dem O des Anthrachinons erklärt, ähnlich wie bei den Verb. der Oxyanthrachinone mit  $\text{SnCl}_4$ , wo auch nur das  $\alpha$ -ständige OH damit reagiert. PFEIFFER (LIEBIGS Ann. 398. 137; C. 1913. II. 763) gibt der Sn-Verb. des 1-Oxyanthrachinons die Konst. I. Mit Chinizarin und Purpurin allerdings, mit denen man die Verb. II. u. III. erwarten sollte, entstehen die Verb. IV. u. V. (vgl. dazu SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1419; C. 1920. I. 638), wo die Nebenvalenzbindung zwischen Sn und Anthrachinon-O räumlich nicht verständlich erscheint. Bei den Borsäureestern sind solche Unstimmigkeiten nicht vorhanden. Dem des 1-Oxyanthrachinons kommt die Konst. VI. zu, dem des Alizarins VII., des Chinizarins VIII. u. des Purpurins IX. Daß tatsächlich Anthrachinon-O das Boratom zu binden vermag, ergibt sich daraus, daß Anthrachinon mit einer Lag. von Boressigsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid beim Erwärmen zwar kein isolierbares Additionsprod. gab, aber eine orangefelbe Lag., in der offenbar die Verb. X. weitgehend dissoziiert enthalten ist. Bei Esterbildung mit OH in 1-Stellung kommt eine Verfestigung des Komplexmoleküls zustande. Den endgültigen Beweis für Nebenvalenzbindung sehen Vff. in dem Verb. des Anthrarufins u. Chryszins gegenüber Boressigester, wobei die Verb. XI u. XII resultieren. Im Chryszin kann infolge Nebenvalenzbindung des O der Ketogruppe mit 1 Boratom ein zweites nicht mehr aufgenommen werden, wohl aber beim Anthrarufin. Bei kurzem Kochen mit Boressigsäureanhydridlag. gibt Chryszin das Acetylderiv. XIII. — 1,4,5-Trioxyanthrachinon liefert das Acetylderiv. XIV. Daß diesem nicht Konst. XV. zukommen kann, ergibt sich daraus, daß das bei der Hydrolyse entstehende Acetylderiv. die Konst. XVI., nicht XVII., hat, da es sich nicht zu einem Dichinon oxydieren läßt. — Farbe und Spektrum werden bei der B. der Borsäureester charakteristisch verändert; alle Diester sind durch sehr scharfe u. charakteristische Absorptionsstreifen gekennzeichnet, vermutlich bedingt durch den durch Nebenvalenz bewirkten Doppelring. Substituenten an anderer Stelle des Anthrachionkerns modifizieren das Spektrum des Chinizarins u. 1,5-Dioxyanthrachinons ohne grundsätzliche Änderung. Selbst hochsubstituierte Deriv., wie Kermessäure und Carminsäure, lassen noch die Zugehörigkeit zu dieser Reihe erkennen. Die Ringbildung ruft wohl auch die Fluoreszenz hervor, die die der Lagg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weit übertrifft. 1-Oxyanthrachinon gibt mit Boressigsäureanhydrid kein Spektrum und keine sichtbare Fluoreszenz. Daß die B. komplexer Borsäureester eine allgemeinere Rk. ist, geht daraus hervor, daß auch bei Oxy-naphthochinonen und manchen o-Verb. der Benzolreihe damit Farbvertiefungen eintreten. — 1,8-Dioxyanthrachinon wird mit Essigsäureanhydrid viel schneller in das Monoacetylderiv. verwandelt wie 1,5-Dioxyanthrachinon. Es sollen daher Vers. über die



Beeinflussung der Acetylierungsgeschwindigkeit bei Gruppen der nebenstehenden Form angestellt werden. Die Erschwerung der Acetylierung u. Alkylierung bei o-Oxyketonen wird nicht auf sterische Hinderung, sondern chemische Beeinflussung, und zwar auf lockere Nebenvalenzbindung zwischen dem H des OH u. dem O der Ketogruppe zurückgeführt. In 1,5-Dioxyanthrachinon können beide, in der 1,8-Verb. kann nur eine der OH-Gruppen festgelegt werden. — Zur Analyse der Boressigester diene ihr glatter Zerfall durch W. in die praktisch unl. Oxyanthrachinone, Borsäure u. Eg.; die Menge der Oxy-



anthrachinone ließ sich genau bestimmen. Dagegen ergab die Elementaranalyse der Borverb. häufig zu niedrige C-Werte. Für die Best. von Borsäure und Eg. nebeneinander (PICTET, GELEZNOFF, DUKELSKI, l. c.) wurde eine Titrationsmethode ausgearbeitet, bei der man zuerst Eg. mit Neutralrot als Indicator mit Baryt auf





Gelb titriert, dann Mannit zusetzt, sowie Phenolphthalein, u. weiter auf Rosa titriert. — Zur Darst. des Essigsäureanhydrids ist es vorteilhafter, die Borsäure langsam in Portionen in das fast sd. Essigsäureanhydrid einzutragen. — 1 *Oxyanthrachinonboressigester*,  $C_{19}H_{13}O_7B$  (VI). Beim Erwärmen, bis alles orangerot gel. Orangerote Tafeln, mit habgesättigter Boressigsäureanhydridlsg., dann mit absol. Ä. gewaschen, 1—2 Stdn. im Exsiccator. Aus verd. Boressigsäureanhydridlsg. umkrystallisierbar. Andere Mittel, auch Essigsäureanhydrid, spalten leicht, W. rasch. An feuchter Luft nicht haltbar. Beim Erhitzen Zers. ohne F. Bei längerem Liegen im Exsiccator erfolgt allmählich Abspaltung von Essigsäureanhydrid unter Bräunung, vollständig im Vakuum im Xylolbade unter B. von 1-*Oxyanthrachinonmetaborsäureester*,  $C_{14}H_8O_4B$ , braun, muß zur Hydrolyse mit W. erwärmt werden. — Bei der Rk. mit 1-*Oxyanthrachinon* verblaßt die Farbe unter B. des Acetylderiv. (LIEBERMANN, LIEBIGS Ann. 212. 52). — *Chinizarindiboressigester*,  $C_{21}H_{18}O_{12}B_2$  (VIII.), bei der Rk. carmoisinrote Lsg. mit ganz intensiver, prächtiger Fluorescenz. Rubinrote Krystalle, etwas beständiger als VI. gegen W., k. W. spaltet aber schon leicht, zers. sich im Exsiccator allmählich, bei höherer Temp. rascher unter B. von *Chinizarindimetaborsäureester*,  $C_{14}H_8O_4B_2$ , rostbraun, beständiger als VIII., wird von k. W. zers. — *Alizarin-1-boressigester*,  $C_{18}H_{13}O_8B$  (VII.), tiefrote Krystalle, empfindlich gegen Feuchtigkeit; aus W.- u. A.-freiem Chlf. umkrystallisierbar; k. W. zers. schnell unter B. von Alizarin. — 2-*Acetylalizarin-1-boressigester*,  $C_{20}H_{15}O_9B$ , beim Erhitzen bei der Rk. zum Sieden oder auf dem Wasserbade. Orangerote Krystalle, aus ca.  $\frac{1}{10}$ -n. Boressigsäureanhydridlsg. umkrystallisiert. Sehr leicht Zers. durch k. W. in 2-Acetylalizarin (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 75. 447; C. 99. I. 1189). — *Purpurin-1,4-diboressigester*,  $C_{22}H_{18}O_{12}B_2$  (IX.), beim Erwärmen bis 50°. Purpurrote Krystalle, k. W. zers. leicht zu Purpurin. — 2-*Acetylpurpurin-1,4-diboressigester*,  $C_{24}H_{20}O_{14}B_2$ , beim Erhitzen. Rote, prächtig fluoreszierende Lsg.; dunkelrote bis violettrote Krystalle. Bei längerem Stehen mit k. W. B. von 2-Acetylpurpurin (l. c.). — *Anthrarufindiboressigester*,  $C_{22}H_{18}O_{12}B_2$  (XI), rote, fluoreszierende Lsg., goldgelbe, irisierende Blättchen. Mit k. W. B. von Anthrarufin. — *Chryszinmonoboressigester*,  $C_{18}H_{13}O_8B$  (XII.), rote, gelbgrün fluoreszierende Lsg., hellrote Krystalle mit goldgelbem Schimmer. Hydrolyse erst mit w. W. — 8-*Acetylchryszin-1-boressigester*,  $C_{20}H_{15}O_9B$  (XIII.), beim Sieden ca. 5 Min., rote Krystalle, mit k. W. B. von *Monoacetylchryszin*,  $C_{18}H_{13}O_8$ , rein beim Versetzen der Lsg. in Eg. mit etwas Bleitetracetat. Daraus in orangegelben Prismen, F. 178°, oder citronengelben Nadeln, F. 179°; beide Formen sind durch Impfen ineinander überführbar. — 4-*Acetyl-1,4,5-trioxyanthrachinon-1,5-diboressigester*,  $C_{24}H_{20}O_{14}B_2$  (XIV.), bei 2—3 Min. Kochen. Violetstichig rote Lsg., rostbraune Krystalle, durch W. hydrolysierbar zu 4-*Acetyl-1,4,5-trioxyanthrachinon*,  $C_{18}H_{13}O_8$ , Verunreinigungen durch Umkrystallisieren aus Chlf., bequemer durch Zusatz von etwas Bleitetracetat zur Eg.-Lsg. entfernt, gelbe Nadeln, F. 165°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 3020—34. 10/12. [20/10.] 1921. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

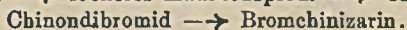
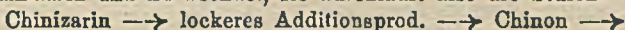
Otto Dimroth, Ernst Schultze und Fritz Heinze, *Über die Einwirkung von Brom auf Chinizarin und Alizarin*. Die Unters. galt der Frage, welches die einzelnen Stufen des Verlaufs der Br-Einw. auf Oxyanthrachinone sind. LIEBERMANN u. REIBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1658; C. 1900. II. 103) erhielten mit Br und Eg. aus Chinizarin, bezw. mit trockenem Br bei 100° die Verb. I. und II., daneben zwei isomere Additionsprod.,  $C_{14}H_8O_4Br_2$ . I. entsteht auch mit Br-Dampf (Farbenfabriken vorm. F. BAYER u. Co., Elberfeld; D. R. P. 114199; C. 1900. II. 884). Bei 0° löst sich Chinizarin in fl. Br, nach einigen Minuten erfolgt Abscheidung roter Krystalle eines sehr lockeren Br-Additionsprod., das an der Luft sofort das Br wieder verliert; bei mehrtägigem Stehen geht es wieder in Lsg. unter B. von LIEBERMANN'S Hexabromid. — Bromwasser wirkt auf Chinizarin bei



Zimmertemp. nicht ein, dagegen wird es von einer konz. Lsg. von Br in KBr — 1 Tag Schütteln, 1—2 Tage Stehen — zu Chinizarinchinon (III.) oxydiert. Dies Verh. erklärt sich so, daß letzteres ein viel stärkeres Oxydationsmittel ist, als Benzochinon oder die meisten andern Chinone; denn es oxydiert entgegen dem Benzochinon in Eg. Leukomalachitgrün sofort zum Farbstoff u. nicht nur HJ zu J, sondern auch HBr zu Br. Demnach erfolgt B. eines Gleichgewichts (WILLSTÄTTER, MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1171; C. 1910. I. 1896):



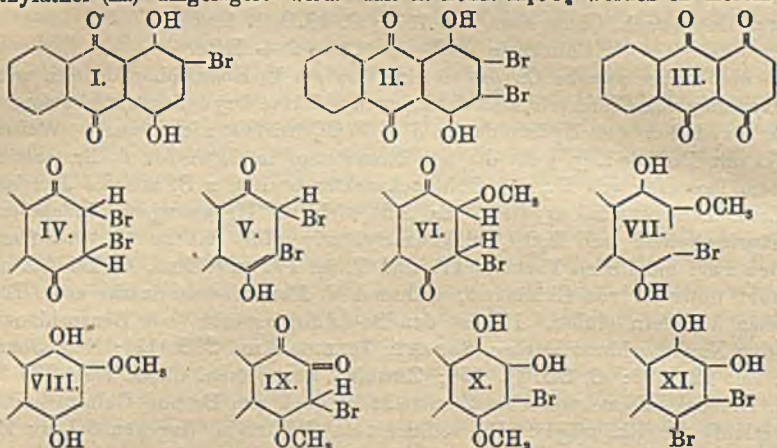
Es muß daher zwecks Oxydation eine gewisse Br-Konz. überschritten werden. Zur Oxydation von Chinizarin sind daher auch stärkere Oxydationsmittel erforderlich als zur Oxydation von Hydrochinon; J u. FeCl<sub>3</sub> wirken nicht ein. — Weiter als die Rk. mit Br-KBr-Lsg. geht die mit Bromwasser in Ggw. von fl. Br. Sie führt zu einem Isomeren von II., das Chinoncharakter besitzt, z. B. aus HJ J freimacht und Leukomalachitgrün oxydiert. Es läßt sich zu II. umlagern, indem es mit Essigsäureanhydrid und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Diacetylderiv. gibt, das zu II. verseifbar ist. Von den zwei möglichen Formeln IV. und V. ist IV. zutreffend, da HJ 4 Atome J freimacht unter B. von Chinizarin, während V. Monobromchinizarin unter B. von 2 Atomen J liefern müßte. IV. ist den Br-Additionsverb. aus Benzochinon und  $\alpha$ - und  $\beta$  Naphthochinon analog (SARAUR, LIEBIGS Ann. 209. 121; NEF, Journ. f. prakt. Ch. 42. 182; C. 90. II. 550; ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2757; C. 94. II. 984). Dementsprechend entsteht es auch aus Br und Chinizarinchinon, nur verläuft die Rk. träger. HJ reduziert zu Chinizarin, dagegen SO<sub>2</sub> zu Monobromchinizarin (I). Dies ist nur durch Angriff an verschiedenen Stellen des Moleküls zu verstehen. SO<sub>2</sub> reduziert zuerst zu Chinizarindibromid unter Angriff des Chinon-O, HJ aber entfernt zuerst das Halogen unter vorübergehender B. von Chinon. IV. spaltet leicht HBr ab, beim Aufbewahren langsam, rasch mit sd. W. oder Eg. unter B. von Monobromchinizarinchinon, das aber von gebildetem HBr sogleich weiter zu Bromchinizarin reduziert wird. Mit dessen B. ist die Rk. zwischen Chinizarin und Br beendet, sie durchläuft also die Stufen:



Es ist anzunehmen, daß beim Bromieren nach den üblichen Verff., etwa in sd. Eg. die Rk. ebenso verläuft. Denn Cinizarin gibt beim Schütteln mit Br in Eg. vorübergehend Chinizarinchinon. Dieses addiert in sd. Eg. rasch u. glatt Br, ohne Störung bei Ggw. von HBr. Chinizarinchinondibromid zerfällt mit sd. Eg. zu Bromchinizarin, in Ggw. von HBr quantitativ. Denkbar sind neben dieser Reaktionsfolge auch andere, etwa über die Hexabromide. — Alizarin und Brom (vgl. LIEBERMANN, RIIBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1658; C. 1900. II. 103; PERKIN, Jahresbericht der Chemie 1874. 485) geben in sd. Eg. glatt 3-Bromalizarin (HELLEB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2704; C. 1913. II. 1583), viel rascher wie Chinizarin. Mit Bromwasser, Br in KBr und fl. Br in Ggw. von W. liefert Alizarin stets dasselbe Prod., rote Krystalle, die mit W. schnell in 3-Bromalizarinchinon übergehen. Dieses, sowie das 3,4-Dibromalizarinchinon ist beständiger, wie Alizarinchinon (DIMROTH, LIEBIGS Ann. 411. 345; C. 1916. II. 133). Die roten Krystalle waren zur Best. der Zus. nicht haltbar genug, sie sind vermutlich Alizarinchinondibromid; durch Red. mit SO<sub>2</sub> entsteht 3-Bromalizarin und 1 Mol. HBr. Bei der B. des Bromchinons werden jedenfalls dieselben Stufen durchlaufen, wie beim Chinizarin, nur sind die Stabilitätsverhältnisse geändert. — Chinizarin u. Alizarin geben bei niederer Temp. mit Br in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH Prodd. von Chinoncharakter unter Beteiligung des CH<sub>3</sub>OH. Dem aus Chinazarin kommt die Konst. VI. zu, da mit HJ 4 Atome J frei werden unter B. von Chinazarin. Br und CH<sub>3</sub>OH wirken also zusammen, wie CH<sub>3</sub>O-Br, das sich an Chinizarinchinon addiert. VI. gibt mit



Essigsäureanhydrid u. etwas  $H_2SO_4$  die Diacetylverb. des 3-Brompurpurin 2-methyläthers (VII.), dessen Darst. auch aus Purpurin-2-methyläther (VIII) durch Bromieren möglich ist. Auch  $SO_2$  reduziert VI. zu Chinizarin. Andererseits wird das Prod. aus Alizarin von  $HJ$  und auch  $SO_2$  zu 3-Bromalizarin reduziert. Ihm kommt Konst. IX. zu, da es von Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  zum 3-Brompurpurin-4-methyläther (X.) umgelagert wird. Mit k. konz.  $H_2SO_4$  werden in diesem nicht



nur die beiden Acetyle, sondern auch die  $CH_3O$ -Gruppe, wie für  $\alpha$ -ständige OH Gruppen charakteristisch verseift. Bromierung von Alizarin mit  $Br$  und  $CH_3OH$  bei gelinder Wärme gibt 3,4-Dibromalizarin (XI.). Die Stellung der  $Br$  Atome folgt aus der B. von Phthalsäure bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. Die Bromierung von Alizarin in A. verläuft wie in  $CH_3OH$ . Die Mitwrkg. des A. beim Bromieren in alkoh. Lsg. läßt es möglich erscheinen, daß bei der Bromtitration der Enole (K. H. MEYER, LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1536) die erste Stufe der

Rk. nicht ein Dibromid,  $\begin{matrix} OH \\ | \\ C-Br \\ | \\ >C-Br \end{matrix}$ , sondern ein Äthoxybromid,  $\begin{matrix} OH \\ | \\ C-OC_2H_5 \\ | \\ >C-Br \end{matrix}$  ist. —

*Chinizarinchinondibromid* (IV.),  $C_{14}H_8O_4Br_2$ , beim Schütteln von Chinizarinpaste mit überschüssigem  $Br$  2 Stdn. Entfernen des Überschusses im Vakuum, Absaugen, Waschen mit W., dann mit etwas Aceton. Aus Chlf. mit Lg. schwach rosa gefärbte, feine Nadeln, F. 210–15° und Zers., wl. in Bzl, Chlf., Acetylentetrachlorid; entsteht auch aus Chinizarinchinon mit  $Br$  und W., wie oben, beim Eintragen in überschüssiges trockenes  $Br$  bei 0° oder Erhitzen in sd. Eg. mit  $Br$ , dagegen entfärbt das Chinon  $Br$  in Chlf. nicht. Das Dibromid gibt in verd. A. beim Einleiten von  $SO_2$  *Monobromchinizarin* (I.) (vgl. LIEBERMANN), aus Eg., Pyridin oder  $Cl_2CH:CH-Cl_2$  rote Nadeln, F. 228–230°. Die blaue Lsg. in verd. KOH zeigt Absorptionsstreifen bei 560–570 und 595–610  $\mu$ . Konz.  $H_2SO_4$  löst hellrot ohne wahrnehmbare Fluoreszenz. Die Absorptionsstreifen, ähnlich wie bei Chinizarin liegen bei 510–520 und 545–560  $\mu$ . Diacetylderiv., mittels Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  oder Pyridin, aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 216–218°. B. von I. aus IV. auch beim Kochen mit W. oder Eg., auch schon mit k. Pyridin; unter den Bedingungen wird Bromchinizarinchinon zu I. reduziert. Dieses Chinon (DIMROTH, FRIEDEMANN, KÄMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 485; C. 1920. I. 830) ist ein noch stärkeres Oxydationsmittel wie Chinizarinchinon. In Eg.-HBr wird von beiden Chinonen das gebromte erheblich schneller reduziert. Zur Darst. von Chinon bedarf daher Bromchinizarin besonders energischer Mittel. — *Diacetyldibromchinizarin*,



aus IV. mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen konz.  $H_2SO_4$  bei  $80^\circ$  in 1 bis 2 Tagen. Aus Eg. oder Essigsäureanhydrid blasse gelbe Nadeln, F. 270—271°, vorher Sintern; geht bei 2 stdg. S ehen mit konz.  $H_2SO_4$  und Verdünnen mit W. in II. über, aus  $Cl_2CH:CHCl_2$ , F. 252—253°. Dibromchinizarin ist in KOH blau l., charakteristische Absorptionsstreifen bei 565—575 und 600—610  $\mu\mu$ ; l. in  $H_2SO_4$  ohne Fluorescenz mit violetter Farbe und Streifen bei 515—520 und 550—560  $\mu\mu$ . — *Chinizarinmethoxybromid*,  $C_{15}H_9O_5Br$ , (VI.), aus Chinizarin in  $CH_3OH$  und Zutropfen von Br unter Eiskühlung, bei Zimmertemp fast völlig Lsg. Beim Eintropfen in W. braune, klebrige Masse, auf Ton, dann mit wenig Ä. übergossen. Aus Bzl. mit Lg. derbe, gelbe Krystalle, unbeständig, färbt sich am Licht braun, F.  $96^\circ$ , zl. in Eg., Essigsäureanhydrid, wl. in Bzl. und Chlf., leichter in Essigäther; oxydiert KJ +  $H_2SO_4$  und Leukomalachitgrün sofort. Bei Red. mit HJ oder  $SO_2$  B. von Chinizarin. — *Diäcetylderiv. des 3-Brompurpurin-2-methyläthers*, bei 4 stdg. Stehen von VI. mit Essigsäureanhydrid und etwas konz.  $H_2SO_4$ , aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F.  $145^\circ$ ; gibt bei 2 stdg. Stehen mit konz.  $H_2SO_4$  3-Brompurpurin-2-methyläther,  $C_{15}H_9O_5Br$ , aus Nitrobenzol, Pyridin oder Eg. rote Nadeln, F.  $260^\circ$ , wl. in allen Medien, l. in verd. KOH rot. Absorptionsstreifen bei 500—510 und 535—545  $\mu\mu$ , l. in  $H_2SO_4$  rot ohne Fluorescenz. Absorptionsstreifen bei 480—490 und 515—525  $\mu\mu$  Lsg. in  $H_2SO_4$  wird durch Borsäure violett. Streifen bei 500—510 und 535—545  $\mu\mu$ . — *3-Bromalizarinchinon*,  $C_{14}H_5O_4Br$ , aus Alizarin mit Br in KBr-Lsg. mit Bromwasser oder überschüssigem Br schon bei  $0^\circ$ . Rote Krystalle, mit W. gelbe Nadeln. Aus Chlf.-Lsg. umkrystallisierbar; wl., am leichtesten in Aceton, doch nicht ohne Zers., am Licht beim Stehen Zers. Oxydiert KJ +  $H_2SO_4$  und Leukomalachitgrün in Eg. sofort. Mit Pyridin wird kein HBr abgespalten. — *Alizarinmethoxybromid*,  $C_{15}H_9O_5Br$  (IX.), aus Alizarin in  $CH_3OH$  mit Br im Kältemisch. Rasch filtriert, aus Chlf. + PAe. gelbe Nadeln. Sintern nach Zers. bei ca.  $200^\circ$ , F.  $230^\circ$ ; ll. in den meisten Mitteln, wl. in Ä. und PAe. Mit  $SO_2$ , HJ, HBr. B. von 3-Bromalizarin. — *3,4-Dibromalizarin*,  $C_{14}H_5O_4Br_2$ . Darst wie IX. nur ohne Kühlung, bezw. gelindes Erwärmen. Gelbe Nadeln, aus Eg. F. 251—252°, l. in Alkali rotstichiger wie Alizarin, l. in  $H_2SO_4$  mit Bichromatfarbe, mit Borsäure keine Änderung. Verschieden von dem von DIEHL beschriebenen, Dibromderiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 190). — *Diäcetylderiv.*, aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 199 bis  $200^\circ$ . — *3,4-Dibromalizarinchinon*,  $C_{14}H_5O_4Br_2$ , aus der vorigen Verb. mit Br + KBr-Lsg. bei 2 stdg. Schütteln. Dunkle Krystalle, mit W. eigelbe Kryställchen; oxydiert Leukomalachitgrün momentan. — *Alizarinchinonäthoxybromid*,  $C_{18}H_{11}O_5Br$ , aus Alizarin in A. mit Br. Nach einigen Sekunden filtriert, wenn fast alles gel., aus dem Filtrat beim Kühlen gelbe Täfelchen, sl. in Chlf., ll. in Bzl., Essigester, Aceton, wl. in A. und Ä., aus Chlf. + PAe. Sintern bei  $180^\circ$ , F.  $205^\circ$  unscharf unter Zers.; gibt mit  $SO_2$  3-Bromalizarin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3035—50. 10/12. [20/10.] 1921.)

BENARY.

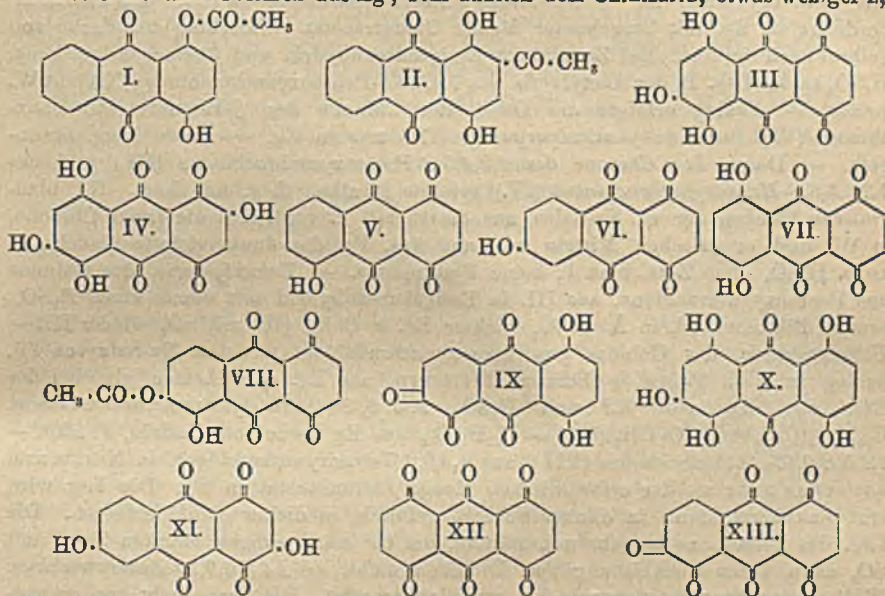
Otto Dimroth und Valentin Hilcken, *Über Anthradichinone und Anthratrichinone*. Infolge des auffallenden Unterschieds im Verb. der Dichinone der Penta- und Hexaoxyanthrachinone (III. u. IV.) (Farbenfabriken vorm. F. BAYER u. Co., Elberfeld, D. R. P. 62018, 69842; C. 92. II. 343; 93. II. 992) einerseits und dem Chinizarinchinon andererseits (DIMROTH, FRIEDEMANN, KÄMMERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 481; C. 1920. I. 830) wurde eine umfassendere Unters. der Anthradichinone vorgenommen. Chinizarin besitzt besonders starkes Oxydationsvermögen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3035; vorst. Ref.) HBr wird nicht wie von Benzochinon addiert, sondern unter B. von Br und Chinizarin oxydiert. Dagegen wird HF, wie HCl unter B. von 2-Fluorchinizarin angelagert. HCN bewirkt Red. des Chinons ebenso Anilin [LESSERS Angabe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2526; C. 1914. II. 1154), daß in Bzl. keine Rk. stattfindet, ist unrichtig] und Phenol; dagegen wird



Benzolsulfinsäure glatt addiert. Bei der Einw. von Acetaldehyd im Sonnenlicht (vgl. die Einw. auf Chinone, KLINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31 1214; LIEBIGS Ann. 382. 211; C. 98. II. 31; 1911. II 613) wird die  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe am O angelagert unter B von Monoacetylcbinizarin (I.) und nicht von II. unter Eintritt in den Kern. Der Unterschied zwischen Chinizarinchinon und den Dichinonen aus Penta- und Hexaoxyanthrachinon ergibt sich schon aus der Darst. letzterer durch Oxydation der alkoh. Lsgg. mit Luft oder in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{MnO}_2$ . Chinizarin wird in Alkali an der Luft nicht oxydiert, das Chinon wird zudem von Alkali zers. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewirkt sofort B von Purpurin. Auch das Verb. gegen Essigsäureanhydrid- $\text{H}_2\text{SO}_4$  beweist die größere Beständigkeit der hoch hydroxylierten Chinone. Bei diesen werden damit nur die Hydroxyle acetyliert, während Cbinizarinchinon Triacetylpurpurin und Acetylpurpurinchinon Tetraacetyltetraoxychinon liefert. Während die Oxydation von Chinizarin zum Chinon Farbauhellung bewirkt, hat die von Penta- und Hexaoxyanthrachinon zum Dichinon Farbvertiefung zur Folge. Um zu sehen, ob diese Wrkg. auf die OH-Gruppen zurückzuführen ist, erfolgte die Darst. von Dichinonen mit nur einer und zwei OH-Gruppen, nämlich von 5-Oxy-, 6 Oxy-, 5,8-Dioxychinizarinchinon (V.—VII.) und dem Chinon aus Alizarinbordeaux, das sich als Orthochinon (IX) erwies. Das aus  $\beta$ -Acetylbordeaux kann nur ein Parachinon (VIII.) sein. Die Konst. von IX. ergab sich aus seiner Überführbarkeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Essigsäureanhydrid in X. von bekannter Konst. Aus der Farbe der Verbb. geht hervor, daß der Übergang von Oxyanthrachinon zum Dichinon Farberhöhung bewirkt, wenn keine oder nur eine OH Gruppe vorhanden ist. Farbvertiefung bei Ggw. von zwei zueinander p-ständigen OH Gruppen, d. h. bei Ggw. einer Hydrochinon- und einer echten Chinongruppe im Molekül. Dies entspricht einer auch sonst gültigen Regel. — Das Oxydationsvermögen der Chinone ist nicht nur davon abhängig, ob vollständig chinoide Gruppierung vorliegt oder ob eine chinoide Äthylenbindung zugleich einem Benzolring angehört oder die beiden Äthylengruppen Bestandteile von Benzolringen (Anthrachinon) geworden sind (WILLSTÄTTER, PARNAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1406; C. 1907. I. 1496), sondern auch von den Substituenten, im allgemeinen so, daß Alkylgruppen das Oxydationsvermögen schwächen, negative Gruppen es verstärken. Die starke Oxydationskraft des Chinizarinchinons beruht auf der typischen Chinongruppierung, flankiert von den zwei Carbonylen des Anthrachinonkerns. Zur Prüfung der Wrkg. von OH Gruppen wurde das Verb. verschiedener Chinone gegen die Reduktionsmittel: Leukomalachitgrün (schwach), Guajaklsg, HJ,  $\text{SO}_2$ , Leukomethylenblau und Chromogen VO = Azorubin (am stärksten) verglichen. Darnach drücken Hydroxyle die Oxydationskraft der Chinone herab; es kommt nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Stellung an, Hydroxyl im Chinonkern wirkt weniger als im zweiten Kern des Naphthalins. Daher ist Chinizarinchinon ein stärkeres Oxydationsmittel als seine OH Derivv., ferner spielt die Stellung eine Rolle; schwächer wie dieses wirkt VI., noch schwächer V. Beide vermögen noch Leukomalachitgrün zu oxydieren, III. und IV., sowie deren Acetylderivv. dagegen nicht. HJ und  $\text{SO}_2$  reduzieren auch diese leicht. Dadurch wird die größere Stabilität der OH-reichen Chinone verständlich. Zur Best. der Oxydationsgeschwindigkeit der Oxyanthrachinone zu Chinonen wurden 10 ccm der Lsgg. von ersteren in Eg. (n/4000) bei 20° mit 0,6 ccm einer  $\frac{1}{15}$ -n. Lsg von Bleitetracetat in Eg. ver.etzt, maßgebend war der Farbumschlag. Bei Chinizarin war die Oxydation in 10—12 Min. beendet, bei 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon in 8—10 Min., bei Alizarin sehr rasch, bei Alizarinbordeaux augenblicklich. Demnach erfolgt die Oxydation zum o-Chinon viel schneller als die zum Chinon. — Oxydiert man Oxyanthrachinone mit je zwei o- oder p-ständigen Hydroxylen in beiden Benzolringen in Eg. oder Nitrobenzol mit überschüssiger Bleitetracetatlsg., so erhält man unter vorübergehender B. der



Dichinone dunkelfarbige Lsgg., deren Farbe mehr und mehr verbläßt unter B. von Trichinonen; in fester Form wurden sie nicht isoliert. Durch Titration mit  $TiCl_3$ , Rücktitrieren mit  $FeCl_3$ , Indicator  $NH_4SCN$ , wurde festgestellt, daß bei der Oxydation keine Aufspaltung des Anthrachinonringes stattgefunden hatte. So wurden die Trichinone XII. und XIII., sowie des Penta- und Hexaoxyanthrachinons erhalten. Red. der Lsgg. mit  $SO_2$  bewirkt Farbänderung in umgekehrter Richtung. — 2-Fluorchinizarin,  $C_{14}H_8O_4(OH)_2^{14}F^2$ , beim Einleiten von HF in Chinizarinchinon in Eg. mehrere Stdn. Rote Prismen aus Eg., sehr ähnlich dem Chinizarin, etwas weniger l.



in KOH bläulichig rot l., in  $H_2SO_4$  und Borschwefelsäure bläulichiger. Fluoreszenz nur schwach, in Boressigsäureanhydrid-Essigsäureanhydridlsg. noch sehr stark. Cl und Br schwächen die Fluoreszenz stärker, mit Dibromchinizarin in Boressigsäureanhydrid keine sichtbare. Die Absorptionstreifen werden mit zunehmendem Mol.-Gew. der Halogene nach dem roten Ende verschoben. — *Diacetylderiv.*,  $C_{18}H_{11}O_6F$ , aus Eg. feine gelbe Nadeln F. 189°. — 14-Dioxyanthrachinon-2-phenylsulfon,  $C_{14}H_8O_4(OH)_2^{14}(SO_2 \cdot C_6H_5)^2 = C_{20}H_{11}O_6S$ , aus Chinizarinchinon und Benzolsulfonsäure in wenig k. W. Rote Nadeln, aus Pyridin, F. 250°, l. in KOH blau, in  $H_2SO_4$  wie Chinizarin, doch ohne Fluoreszenz. — *Diacetylderiv.* gelbe Krystalle, aus Eg. F. 210°. — *Monoacetylchinizarin* (I.), aus Chinon in Acetaldehyd im Sonnenlicht mehrere Tage unter Schütteln, aus Bzl. gelborange Nadeln, F. 186°, mit NaOH rasch Verseifung zu Chinizarin; mit Essigsäureanhydrid und etwas  $H_2SO_4$  B. von Diacetylchinizarin. — 6-Oxy-1,4,9,10-anthradichinon (VI.), beim Verreiben einer aus  $H_2SO_4$  umgel. getrockneten Paste von 1,4,6-Trioxanthrachinon (DIMROTH, SCHULZE, LIEBIGS Ann. 411. 314; C. 1916. II. 138) mit Bleitetraacetat in Eg. Mit Ä. gewaschen, aus sd Aceton braungelbe Krystalle, 200° Sintern, Zers., F. 215–220°; wird von Alkali zers., gibt mit Essigsäureanhydrid id- $H_2SO_4$  ein Gemenge von Oxyanthra- und Oxyflavopurpurin. — 6-Acetyl-1,4,6-trioxyanthrachinon, bei der Einw. von 1 Mol. Essigsäureanhydrid in Pyridin auf das Trioxychinon, wobei nur das  $\beta$ -Hydroxyl acetyliert wird (DIMROTH, FRIEDEMANN, KÄMMERER, l. c) gibt nach Oxydation in Essigsäureanhydrid mit Bleitetraacetat, dann Zugabe von etwas  $H_2SO_4$  dasselbe Gemenge. — 5-Oxy-1,4,9,10-anthradichinon (V.), beim Verreiben von 1,4,5-



Trioxanthrachinon mit Bleitetraacetat, Waschen mit W., Trocknen auf Ton. Aus Nitrobenzol oder Acetyltetrachlorid braune, wl Nadelchen, F. 220°, 210° Dunkel-färbung. — 5,8-Dioxychinizarinechinon (VII.), beim Zufließen einer berechneten Menge Bleitetraacetat in Eg. zu 1,4,5,8-Tetraoxanthrachinon in Nitrobenzol. Die bläulich rote Lsg. wird tief blauviolett. Darst. in fester Form gelang nicht; da das Ausgangschinon wl., wird bei Verwendung einer Suspension das gel. zum Trichinon weiter oxydiert. Beim Vers., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit MnO<sub>2</sub> zu oxydieren, relultierte das Pentaoxychinon X. — 5,8-Dioxy 1,2,9,10-anthradichinon (IX.), aus Alizarinbordeaux in Eg. mit berechneter Menge Bleitetraacetat. Umschlag der Farbe von gelbtrot nach tiefblau. Bei Zugabe von Essigsäureanhydrid und überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu der Lsg. B. der Acetylverb. des 1,4,5,6,8-Pentaoxyanthrachinons (X.), mit W. gefüllt. — Analog erfolgte die Darst. der Chinone des β-Monoacetylbordeauxchinons (VIII.) und des Anthrapurpurins (IX.) nur in Eg. — Beide Legg. braungelb. — Darst. der Chinone des 1,2,4,5,8-Pentaoxyanthrachinons (III.) und des 1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinons (IV.) erfolgte in alkal. Lsg. mit Luft. Nd. blauvioletter Flocken der wl. Na-Salze, aus diesen mit k. verd. HCl die freien Chinone, in W. und organischen Mitteln wl., aus wss. Pyridin dunkelviolette Nadeln, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Zers. blau l., keine Fluorescenz. — Triacetylderiv. des Chinons aus Pentaoxyanthrachinon, aus III. in Essigsäureanhydrid mit etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, braune Blättchen wl. in Ä. u. A., leichter Eg. u. Chlf., gibt mit SO<sub>2</sub> wieder III. — Tetracetylderiv. des Chinons aus Hexaoxyanthrachinon, aus dem Na-Salz von IV. analog in 2–3 Tagen, gelbbraune Blättchen, aus Eg. oder Aceton, gibt bei der Red. mit SO<sub>2</sub> oder KJ und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2, 5, 6, 8-Tetracetylhexaoxyanthrachinon, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>1,4</sup>(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2,5,6,8</sub> = C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> aus Eg. feine rote Nadeln, F. 220°. — 1,4,5,8,9,10-Anthratrichinon (XII.), aus 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon in Nitrobenzol mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Bleitetraacetat in Eg. Die Lsg. wird erst blauviolett, dann in dünner Schicht gelblich, in dicker goldkäferfarben. Die Lsg. des Trichinons ist sehr unbeständig, bei 60° nach einigen Minuten Zers., mit SO<sub>2</sub> dann keine Rückbildung von Dichinon mehr. — 1,4,5,6,9,10-Anthratrichinon (XIII.), aus Alizarinbordeaux in Eg. mit Bleitetraacetat. Die Farbe geht von orange-rot über tiefblau nach hellgelb über. Das Trichinon ist noch unbeständiger als das vorige, Zers. schon bei kurzem Erwärmen auf 50°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3050–63. 10/12. [20/10.] 1921.)

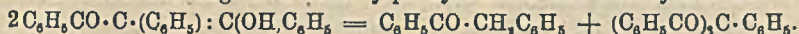
BENARY.

W. Kirby, Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte von Anthracen, Phenanthren und Carbazol. Nach weitgehendster Reinigung (Methode siehe Original!) hatte Anthracen F. 218° und Kp. 340°, Phenanthren 101°, bezw. 332°, Carbazol 247°, bezw. 351,5°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 40. T. 274. 30/11. 1921.) GRIMME.

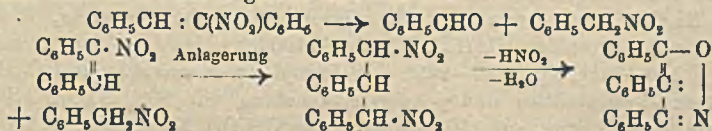
Jakob Meisenheimer und Karl Weibezann, Über Triarylisoxazole. Vff. konnten die Konst. I. eines Triphenylisoxazols durch Oxydation bestätigen, das aus 1,2-Diphenyl-1,2-dinitroäthan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(NO<sub>2</sub>)·CH(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> durch Erwärmen mit wss. KOH (J. SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3542; C. 1901. II. 1309), bei der Einw. von KOH auf 1,2-Diphenyl 1-methoxy-2-nitroäthan und 7-Nitrostilben, sowie als Nebenprod. (F. HEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2019; C. 1911. II. 752) bei der Kondensation von Phenylnitromethan mit Benzaldehyd (nach E. KNÖVENAGEL und WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4502; C. 1905. I. 251) entsteht. Die Einw. von Ozon ergab hauptsächlich das Benzoylderiv. des Benzilmonoxims (II.). Auffallend ist dabei nur dessen Konfiguration; denn statt des erwarteten Benzoyl-α-benzilmonoxims wurde das stereoisomere β-Oxim erhalten. Über den Widerspruch und die Schlüsse daraus vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206; nachsteh. Ref. Die Konst. I. wurde weiterhin durch Aufbau sichergestellt; dieser schien durch Einw. von Hydroxylamin auf Dibenzoylphenylmethan möglich. Letzteres ist aus Benzil nach JAPP und LANDBER, Journ. Chem. Soc. London 69. 742; C. 96. II.



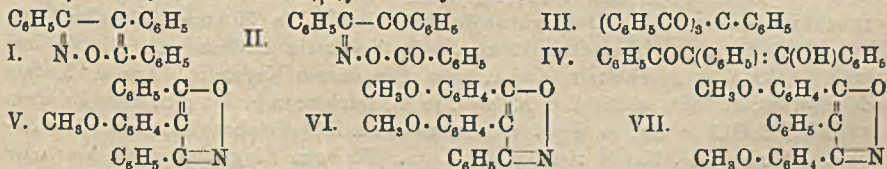
354, unbequem zugänglich, zudem ist zweifelhaft, ob ihr Prod. diese Verb. war. Sie aus Desoxybenzoin und Benzoesäureester nach CLAISEN zu gewinnen, glückte nicht. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Na Desoxybenzoin wurde statt des Diketons das Tribenzoylphenylmethan (III.) erhalten, das sich für die Darst. des Triphenylisoxazols ebenso brauchbar erwies, da es beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  unter Abspaltung von 1 Mol. Benzoesäure dieses lieferte. Da das Triketon farblos, das Dibenzoylphenylmethan dagegen hellgelb ist, wird letzteres besser als Ketoenol (IV.) formuliert u. die Farbe auf die bei der Enolisierung eingetretene Konjugation der Doppelbindungen zurückgeführt; dementsprechend löst es sich in Alkali zu intensiv gelb gefärbten Salzen. Es ist nicht sehr beständig und zerfällt beim Kochen seiner alkoh. Lsg. in Tribenzoylphenylmethan und Desoxybenzoin:



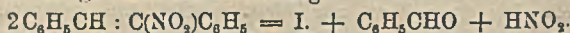
Mit der Annahme von F. HEIN über die B. des Triphenylisoxazols bei den oben genannten Rkk. in 3 Phasen gemäß dem Schema:



stimmt überein, daß die Ausbeute an Triphenylisoxazol wesentlich erhöht wird, wenn man nicht 7-Nitrostilben für sich, sondern in Ggw. der äquivalenten Menge Phenylnitromethan mit KOH erhitzt. Ferner entsteht aus 4-Methoxy-7-nitrostilben,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , glatt das Isoxazol (V.), was nur bei Annahme teilweiser Spaltung des Stilbens in Anisaldehyd und Phenylnitromethan und nachfolgende Kondensation des letzteren mit unveränderter Nitroverb. verständlich erscheint. Nach dem Verf. ist die Darst. verschiedenartigst substituierter Triaryl-isoxazole möglich; beschrieben werden  $\alpha(\gamma?)$ -Phenyl- $\beta$ - $\gamma(\alpha, \beta?)$ -dianisyl (VI),  $\beta$ -Phenyl  $\alpha, \gamma$ -dianisyl (VII.) und  $\alpha, \beta, \gamma$ -Trianisylisoxazol. Bei Gleichheit aller drei oder



der in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung stehenden Substituenten des Isoxazolringes verläuft die Synthese recht glatt. Dagegen können bei Verschiedenheit von  $\alpha$ - u  $\gamma$  Substituent zwei Strukturisomere entstehen; ferner wird die Rk. hier dadurch kompliziert, daß das Nitrostilben beim Erhitzen mit dem Arylnitromethan in Ggw. von Alkali neben B. von Isoxazol auch Spaltung in Aldehyd und Arylnitromethan erfährt u. letzteres vom ursprünglich benutzten Arylnitromethan verschieden, sich gleichfalls an unverändertes Nitrostilben anlagert, so daß komplizierte Gemische entstehen — *Triphenylisoxazol* (I.), bei ca. 3 Stdn. Kochen von 7-Nitrostilben mit 50% NaOH; durch Zugabe von Phenylnitromethan wird die Ausbeute erhöht aus Eg oder  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; swl. Nimmt kein Br auf, beständig gegen alk.  $\text{KMnO}_4$  Lsg. Dest. mit Zn-Staub gibt Stilben. B. erfolgt nach der Gleichung:



$\text{HNO}_2$  ist stets nachweisbar. Infolge Nebenrkk. entstehen  $\text{NH}_3$ , Benzoesäure u. Benzilsäure. — *Trinitrotriphenylisoxazol*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6$ , beim Kochen mit  $\text{HNO}_3$  (1,4) in 2—3 Min. hellgelbe Krystalle, von Dinitroverb. durch Umkrystallisieren aus sd. konz.  $\text{HNO}_3$  befreit. F. 298—300°, wl. in allen Mitteln. In der Mutterlauge bei der Rk. p-Nitrobenzoesäure. —  $\alpha, \gamma$ -*Diphenyl- $\beta$ -anisylisoxazol*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , mit

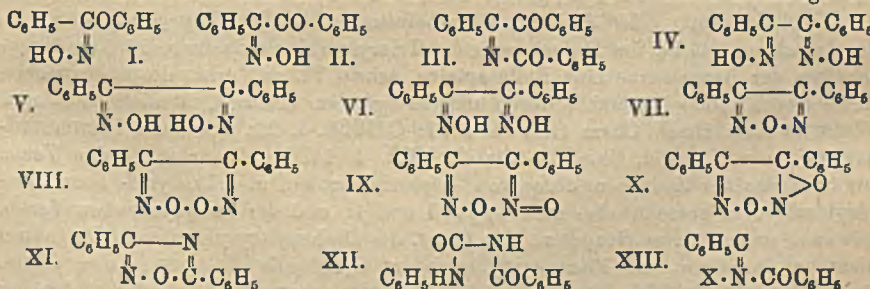


L. JOCHELSON, aus 4-Methoxy-7-nitrostilben beim Kochen mit 15% NaOH 7 Stdn.; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  elastische, feine Nadelchen, F. 188–189°, meist wl. — *p*-Methoxybenzylcyanid (R. PSCHORR, WOLFES u. BUCKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 171; C. 1900 I. 469). Darst. vorteilhaft mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  statt  $\text{CH}_3\text{J}$ . Kp.<sub>16</sub> 152°. — *p*-Anisylisonitrosoacetoneitril, Na-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$ , beim Eintragen eines Gemisches der vorigen Verb. mit 1 Mol. Äthylnitrat in eine Lsg. von K in A. +  $\ddot{\text{A}}$  (vgl. W. WISLICENUS u. A. ENDRES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1755; C. 1902. II. 18) erhält man das K-Salz, mit Na-Äthylat das Na-Salz. — *p*-Anisylnitromethan,  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NO}_2 = \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , beim Kochen des K- oder Na-Salzes mit 50% NaOH ca. 24 Stdn. Nach Einengen mit Eis,  $\ddot{\text{A}}$ . u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Ätherrückstand mit Wasserdampf übergetrieben. Kp.<sub>11</sub> 158–160°. Bei Zers. des Anisylisonitroso-methan-Na mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt zunächst die Isonitroform fest aus; F. 65–70° mit  $\text{FeCl}_2$  Grünfärbung; sehr zers., deshalb unterblieb Reindarst. — 4-Methoxy-7-nitrostilben  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , beim Stehen von Benzaldehyd, Anisylnitromethan in Ggw. von  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und etwas A. Aus Gasolin hellgelbe Krystalle, F. 95°. — 4,4'-Dimethoxy-7-nitrostilben,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , mit Anisaldehyd analog. Aus A. hellgelbe Krystalle, F. 140–141°; Kp.<sub>16</sub> 240–245°. —  $\beta$ -Phenyl- $\alpha,\gamma$ -di-anisylisoxazol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ , aus 4-Methoxy-7-nitrostilben und *p*-Anisylnitromethan mit 50% NaOH 2 Stdn. im Wasserbade, dann 1 Stde. auf 150° erhitzt. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F. 170–172°, zwl. in A, ll. in Eg. —  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tri-*p*-anisylisoxazol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ , aus 4,4'-Dimethoxy-7-nitrostilben und *p*-Anisylnitromethan; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F. 146–147°. —  $\alpha(\gamma?)$ -Phenyl- $\beta,\gamma(\alpha,\beta?)$ -di-*p*-anisylisoxazol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , aus 4,4' Dimethoxy-7-nitrostilben und Phenylnitromethan. Aus Eg. und  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F. 156–157°. Rohprod., F. 145–150°, ist vermutlich ein Gemisch der beiden Isomeren. — Aus 7-Nitrostilben mit *p*-Anisylnitromethan u. aus 4-Methoxy-7-nitrostilben mit *p*-Anisylnitromethan entstanden Gemische von Isoxazolen, aus denen die am schwersten l., Triphenylisoxazol, bzw.  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\beta$ -*p*-anisylisoxazol annähernd rein isolierbar waren. — Tribenzoylphenylmethan,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , beim Zufießen einer Lsg. von Desoxybenzoin-Na (aus 10 g Desoxybenzoin mit  $\text{NaNH}_2$  in H-Atmosphäre) zu 10 g Benzoylchlorid in  $\ddot{\text{A}}$ . Erst Gelbfärbung, beim Schütteln Entfärbung. Mit W. und verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. geschüttelt, im  $\ddot{\text{A}}$ . beim Verdunsten Krystalle. Aus A. Nadeln oder Platten, F. 152°, mäßig l. in  $\ddot{\text{A}}$ ., zwl. in k., leichter in h. A.; gibt beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$  in Eg. in Ggw. von etwas konz.  $\text{HCl}$  Triphenylisoxazol. Mit Na-Alkoholat oder wss. NaOH tief orange Legg., die beim Eingießen in W. klar oder fast klar bleiben, mit  $\text{HCl}$  gelbe Flocken von Dibenzoylphenylmethan. Beim Erwärmen der alk. Lsg. oder längerem Stehen Entfärbung unter B. von Na-Benzolat und Desoxybenzoin. — Zur Darst. von Dibenzoylmethan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , verfährt man, wie beim Triketon, nur 3 g Benzoylchlorid auf 10 g Desoxybenzoin zur Rk. verwendet; die trübe Fl. bleibt bis zum Schluß gelb, wird nach Zugabe von verd.  $\text{HCl}$  und Schütteln etwas heller; Nd. hellgelber Nadelchen; im  $\ddot{\text{A}}$ . etwas Triketon und viel Desoxybenzoin. Aus A. filzige Nadelchen oder glänzende Nadeln, F. 148 bis 150° höchst unscharf, vorher Sintern; wl. in allen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit zur Lsg. unzureichender Menge A. allmählich Lsg. unter B. von Triketon, Mit A. befeuchtet in NaOH l. zu tiefgelber, wenig beständiger Lsg. Na-Salz läßt sich größtenteils mit  $\ddot{\text{A}}$  ausschütteln. Keine Ähnlichkeit mit der Verb. von JAPP u. LANDER (l. c.). Bei einem Vers. zur Darst. des Triketons entstand neben diesem in beträchtlicher Menge  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -indon (G. HEYL u. V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2787; C. 96. I. 97.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3195–3206. 10/12. [4/11.] 1921. Berlin, Chem. Lab d. Landwirtschaftl. Hochschule.) BENARY.

Jakob Meisenheimer, *Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung*. Vf. fand eine Rk., die beweist, daß die Konfiguration der beiden Benzilmonoxide eine der bisher üblichen Auffassung gerade entgegengesetzte ist. Bisher schrieb man



dem Ergebnis der BECKMANNschen Umlagerung zufolge der höher schm.  $\alpha$ -Form Formel II, der  $\beta$ -Form Formel I. zu, in der Annahme, daß bei Nachbarstellung der reagierenden Gruppen intramolekulare Rkk. erleichtert würden. Die oxydative Aufspaltung des Triphenylisoxazols gibt nun Benzoyl  $\beta$  benzilmonoxim (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3195; vorst. Ref.). Bei Aufspaltung eines Ringes kann aber nur ein Prod. entstehen, das die Spengstücke in Nachbarstellung enthält. Demnach muß dem  $\beta$ -Oxim die syn-Benzoylformel (II.) und dem  $\alpha$ -Oxim die anti-Benzoylformel (I.) zukommen. Ausgeschlossen ist eine Umlagerung während der Oxydation, die erst mit Chromsäure in *ed. Eg.*, dann mit Ozon vorgenommen wurde; ferner auch eine Änderung der Konfiguration beim Benzoylieren, da das  $\beta$ -Benzoylderiv. beim Verseifen mit verd. NaOH das zugehörige  $\beta$ -Oxim zurückliefert (vgl. BECKMANN und SANDEL, LIEBIGS Ann. 296. 284; C. 97. II. 587). Das  $\alpha$ -Oxim gab beim Vers., es in Pyridin mit Benzoylchlorid zu benzoylieren ein Prod., das identisch war mit einem von WERNER und PIGUET (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4304; C. 1905. I. 176) bei der Einw. von Benzoesulfochlorid auf das Oxim in Pyridin erhaltenen, dem sie die Konst. III. geben; damit im Einklang wird er durch verd. NaOH glatt in Benzotrinitril und 2 Mol. Benzoesäure zers. Da Acetyl- $\alpha$ -benziloxim durch NaOH zum zugehörigen Oxim verseifbar ist (K. v. AUWERS und V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 545) dürfte Formel III zutreffen, mithin erfährt das  $\alpha$ -Oxim mit Benzoylchlorid und Pyridin schon bei 0° die BECKMANNsche Umlagerung, während sich das  $\beta$  Oxim n. verhält. Die veränderte Auffassung über die Konfiguration der beiden Monoxime hat die Abänderung der Raumformeln der 3 Benzildioxime zur Folge. Das  $\alpha$ -Benzildioxim (bisher syn Form) erhält die anti-Formel (IV.), das  $\beta$ -Dioxim (bisher anti-Form) erhält die syn-Formel (V.) und das  $\gamma$ -Oxim behält die amphi-Formel (VI). Mit der neuen Auffassung der BECKMANNschen Umlagerung, daß der Platzwechsel zwischen den in anti-Stellung befindlichen Radikalen stattfindet, stehen die Formeln ebensogut im Einklang, wie die früheren mit der alten Auffassung; ebenso damit, daß das  $\alpha$ -Monoxim bei weiterer Einw. von  $\text{NH}_4\text{OH}$   $\alpha$ -Dioxim, dagegen das  $\beta$ -Monoxim  $\gamma$ -Dioxim liefert. Das chemische Verb. der 3-Benzildioxime steht aber mit den neuen Formeln in viel besserem Einklang. Un-



verständlich war bisher, daß nur das  $\beta$ -Dioxim beim Erhitzen direkt ein Anhydrid (VII.) liefert,  $\alpha$ - und  $\gamma$  Dioxim aber zunächst in die  $\beta$  Form umgelagert werden (K. v. AUWERS u. V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 713; BECKMANN u. KÖSTER, LIEBIGS Ann. 274. 25; C. 93. I. 938). Nach der neuen Formulierung ist einleuchtend, daß das Dioxim (V.) die größte Neigung zur Abspaltung von W. haben muß. Der ursprünglichen Annahme der syn-Formel (V.) für das  $\gamma$ -Dioxim durch HANTZSCH u. WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 24), weil sein Diacetylderiv. schon mit k. NaOH das Anhydrid (VII.) liefert (K. v. AUWERS u. V. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 715), ist entgegenzuhalten, daß das freie  $\gamma$ -Dioxim keine Neigung zur B. von Anhydrid zeigt. Daß die Red. des Diphenylglyoximperoxyds (VIII.) ausschließlich  $\gamma$ -Dioxim liefert (ANGELI, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

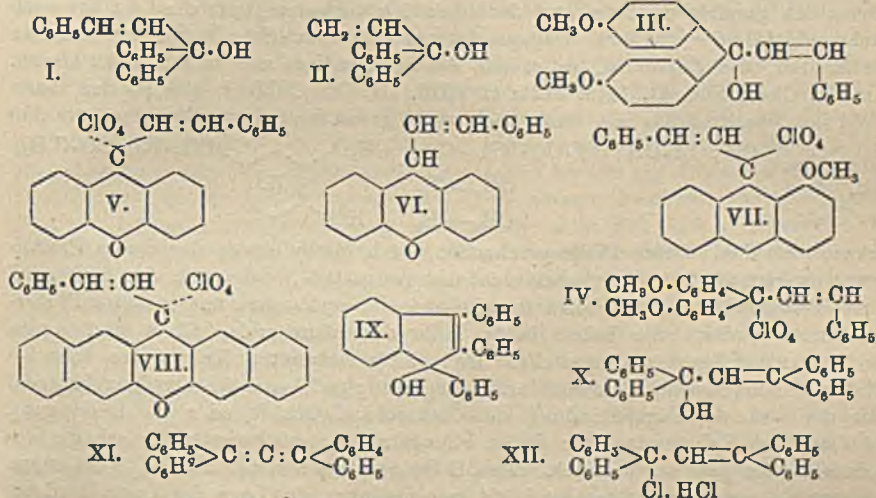


25. 1960; C. 1922. II. 451; C. 92. II. 325), spricht nicht mehr zugunsten der syn-Konfiguration des letzteren, seitdem H. WIELAND und L. SEMPER (LIEBIGS Ann. 358. 36; C. 1908. I. 649; vgl. auch ANGELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 25. II. 7; C. 1916. II. 795) für das Peroxyd die Konst. eines Furoxans (IX.) oder (X.) wahrscheinlich gemacht haben. Beweisend für die amphiformel des  $\gamma$ -Dioxims ist die Tatsache, daß die BECKMANNsche Umlagerung entweder zum Dibenzylazoxim (XI.) oder zum s. Phenylbenzoylharnstoff (XII) führt (BECKMANN und KÖSTER l. c.). Die neue Auffassung erleichtert das Verständnis der BECKMANNschen Umlagerung. In den Oximen übt das eine der am benachbarten C haftenden Radikale, z. B. die  $C_6H_5$ -Gruppe im  $\alpha$ -Benzilmonoxim (I.) eine Anziehungskraft auf die OH-Gruppe aus und entfernt sie aus der Normallage. Infolgedessen wird an der der OH-Gruppe gegenüberliegenden Stelle des N-Atoms die am N bereits vorhandene Rest- oder Partialvalenz noch verstärkt. Unter den für die BECKMANNsche Umlagerung günstigen Bedingungen wird diese Restvalenz so stark, daß sie das räumlich benachbarte Radikal am C zu sich hinüberzieht. So entsteht für einen Augenblick Verb. XIII. mit 3 wertigem C und 4-wertigem N. In ihr hat das durch Vermittlung von O an den N gebundene Radikal X eine sehr geringe Verwandtschaft zum N, wird von diesem daher abgestoßen und von dem 3-wertigen C eingefangen. — *Benzoyl- $\beta$ -benziloxim* (BECKMANN und SANDEL, l. c.) bessere Darst. als in alk. Lsg. in Pyridin mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung. Aus  $CH_3OH$  F. 137,5—138,5° (B., F. 137°); aus Triphenylisoxazol in  $CCl_4$  beim Einleiten von ca. 12% Ozon enthaltendem O bei Zimmertemp. u. Zers. des Ozonids mit W. neben Oxalsäure und Benzoesäure; auch bei Oxydation mit Chromsäure in sd. Eg. mit sehr schlechter Ausbeute. Beim Lösen in h. A. und Zusatz von verd. NaOH sofort rotgelbe Lsg. daraus mit  $CO_2$   $\beta$  Oxim, daneben Benzoesäure. — Die Benzoylierung des  $\alpha$  Benzil-oxims mit Pyridin und Benzoylchlorid gab *O,N-Dibenzoylisobenzamid* (III.) (s. o.); beim Kochen mit Eg. keine Umwandlung in das  $\beta$  Deriv.; bei der gleichen Einw. von  $NaOH$ , wie beim Benzoyl- $\beta$ -oxim blassgelbe Lsg. unter B. von  $C_6H_5CN$  (über 80%) und Benzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206—13. 10/12. [4/11.] 1921. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

**Karl Ziegler**, *Über Halochromieerscheinungen bei Diarylstyrylcarbinolen*. In der Annahme, daß bei der Halobromie der Triarylcarbinole die ungesättigten Eigenschaften der Benzolkerne eine Rolle spielen, schritt Vf. zu Verss., die aromatischen Reste des Triphenylcarbinols durch ungesättigte zu ersetzen, ähnlich HESS und WELZIEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2511; C. 1922. I. 23; vgl. auch TSCHITSCHIBABIN, Journ. f. prakt. Ch. 86. 411; C. 1912. I. 1720). Zunächst wurden Verss. zur Synthese der Zwischenglieder von Triphenylcarbinol und Tristyryl- bzw. Trivinylcarbinol angestellt, also vom Typus I und II und der entsprechenden Verbb. mit zwei ungesättigten Gruppen. Die Darst. des Diphenylstyrylcarbinols (I) gelingt nicht bei der Einw. von Phenylstyrylketon auf  $C_6H_5MgBr$  (KÖHLER, Amer. Chem. Journ. 31. 642; C. 1904. II. 444), da dabei die GRIGNARD-Verb. an die Enden der Konjugation sich anlagert. Daher wurde die Einw. von Benzophenon auf die Mg-Verb. des  $\beta$ -Bromstyryls untersucht. Die dabei erhaltene Ätherlsg. des Reaktionsprod. gab mit konz.  $H_2SO_4$  intensive Rotfärbung, die bald in Grün umschlug und auf Zusatz von W. verschwand. Die Isolierung des Diphenylstyrylcarbinols aus der Ätherlsg. stieß auf Schwierigkeiten, weil als Nebenprod. der Einw. von Mg auf Bromstyryl 1,4-Diphenylbutadien entsteht (RUPE u. POSKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1232; C. 1910. I. 2084), von dem sich das Carbinol durch Ausfrieren nur unvollständig trennen ließ, zudem ist das Carbinol gegen Säuren äußerst empfindlich. Bei Verwendung von Phenyl-p-tolyketon statt Benzophenon ergaben sich die gleichen Erscheinungen, dagegen bei der vom Acetophenon der Theorie gemäß nicht. In dem Bestreben, durch Verstärken der Basizität der beiden Phenylgruppen



zu beständigen Verb. zu gelangen, wurde p,p'-Dimethoxybenzophenon als Ausgangsketon verwendet und damit auch das Di-p anisylstyrylcarbinol (III) als Perchlorat (IV.) isoliert, das sich in Chlf. u. Aceton mit tieffuchsinroter Farbe löst. Die Prodd. der Einw. von Magnesiumbromstyrol auf eine Reihe ähnlicher diaromatischer Ketone gaben mit Säuren die gleichen Färbungen. Ihre Beständigkeit nimmt mit der Zahl der substituierenden Methoxygruppen zu; weitere feste Perchlorate konnten indes bisher noch nicht g-faßt werden. Dagegen sind die Perchlorate der analog darstellbaren ms-Styrylxanthenole wieder sehr beständig. Das einfachste ms-Styrylxanthenolperchlorat (V., in Betracht kommt auch eine Oxonium- bzw. Chinocarboniumformel) existiert anscheinend in 2 Formen, ähnlich dem Triphenylmethylperchlorat (COMBERG und CONE, LIEBIGS Ann. 370. 194; C. 1910. I. 447). Beim Kochen mit 96% A. wird es zum ms-Styrylxanthen (VI.) reduziert, analog den Salzen der Xanthidrole, Arylxanthidrole und Triarylcarbinole. Von substituierten Xanthonderivv. wurde das 9-Styryl-1-methoxyxanthenolperchlorat (VII.) u. das weniger beständige

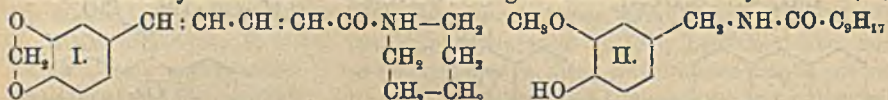


ms-Styryl-di- $\beta, \beta'$ -naphthoxanthenolperchlorat (VIII.) aus Dinaphthoxanthon (v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1642; C. 92 II. 111) von grüner Oberflächen- und roter Lösungsfarbe erhalten. Vf. verweist noch auf die Ähnlichkeit im Verh. des 1,2,3-Triphenylindenols (IX.) mit den Triphenylcarbinolen (KOHLER, Amer. Chem. Journ. 40 217; C. 1908 II. 1739) u. auf die offenbar auf Halochromie beruhende Rotfärbung des Tetraphenylallylalkohols (X) u. Tetraphenylallens (XI) mit Säuren (VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1027; C. 1906 I. 1346). Aus XI. können durch Addition von Säuren die gleichen Prodd. entstehen, wie aus X. durch Salz. Dem tief gefärbten Additionsprod. von HCl an X. könnte Konst. XII. zukommen, in Analogie zu den Verb. aus Tiarylmethylchloriden u. HCl (GOMBERG u. CONE, LIEBIGS Ann. 370. 191; C. 1910. I. 447). — Vers. mit KURT OCHS. — Di-p-anisylstyrylmethylperchlorat (IV.),  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$ , bei allmählichem Eintragen von p,p'-Dimethoxybenzophenon in eine GRIGNARD-Lsg. aus  $\beta$ -Bromstyrol in Ä. und Aufkochen nach jedem Zusatz, dann noch einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Zers. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter Kühlung wird die getrocknete Ätherlsg. mit Essigsäureanhydrid versetzt u. ein Gemisch von 70%iger Überchlorsäure, Eg. und Essigsäureanhydrid zugegeben. Tief dunkelroter Nd. mit Ä. gewaschen u. im Hochvakuum auf 50–60° erhitzt zur Entfernung von anhaftendem  $\beta$ -Bromstyrol. Pulver etwa von der Farbe des  $\text{PbO}_2$ , verpufft bei raschem Erhitzen. — ms-Styrylxanthenolperchlorat (V.),



$C_{21}H_{15}ClO_5$ , aus Xanthon,  $\beta$  Bromstyrol und Mg analog; bald dunkelzinnberroter, bald hellziegelroter Nd., ersterer aus sd. Eg. in granatroten Prismen, letzterer gibt ein Gemisch dieser Kry-talle mit dünnen, orangegeben, rautenförmigen Blättchen; sehr beständig an feuchter Luft u. bei Temp. bis  $120^\circ$ , zers. sich erst bei  $187-189^\circ$ . Beim Kochen des Pulvers mit 10facher Menge  $96\%$  A. B. von *ms-Styrylxanthon* (VI.),  $C_{21}H_{15}O$ . Aus Bzl. + PAc. oder Bzl. + A. F.  $215^\circ$ . L. in Bzl.,  $CS_2$ , Cblf., wl. in PAc., A,  $CH_3OH$ , mäßig l. in h. Aceton und Eg. — *9-Styryl-1-methoxy-xanthonperchlorat* (VII),  $C_{22}H_{17}ClO_6$ , aus 1-Methoxyxanthon tiefdunkelrotes Pulver, sintert von  $160^\circ$  an, wird bei  $250^\circ$  schwarz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 3003—9. 10/12 [21/10] 1921. Marburg, Chem. Inst. d Univ.) BENARY.

Erwin Ott und Kurt Zimmermann, *Über natürliche und künstliche Pfefferstoffe und die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Pfeffergeschmack*. Das bis zu  $10\%$  im schwarzen, weißen und langen Pfeffer vorkommende *Piperin* hat die Konst. (I). Es schmeckt aber nur ziemlich schwach, in absol. reinem Zustande vermutlich garnicht pfefferig, und der eigentlich wirksame Bestandteil ist das noch nicht aufgeklärte *Pfefferharz*. Dagegen ist aus dem spanischen Pfeffer der wirksame Bestandteil, das *Capsaicin*, in reinem Zustande isoliert und von NELSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1115. 2121; C. 1919. III. 783, 1920. I. 856) als das Säureamid des Vanillylamins mit einer noch nicht genau bestimmten Decylensäure (II.)



erkannt worden, dessen Pfeffergeschmack durch Methylierung der freien Phenolgruppe verschwindet. Vf. haben zunächst festgestellt, daß auch das Säureamid des *Vanillylamins* mit der leicht zugänglichen *Undecylensäure* ausgeprägten Pfeffergeschmack besitzt. Sie haben beide Teile des Säureamids, Säure und Amin, variiert und folgendes festgestellt: Die bi-her bekannten Träger des scharfen Pfeffergeschmacks sind Säureamide aus ungesättigten Säuren mit Oxybenzylaminen. Mit der Red. der Doppelbindung des Öl-säurevanillylamids od r der B-seitigung oder völligen Substitution der freien Phenolgruppe verschwindet der scharfe Geschmack oder geht stark zurück. Die OH-Gruppe in p Stellung zur  $CH_2$  NH-Gruppe bedingt viel schärferen Geschmack als in o-Stellung; die Lage der Doppelbindung in der Fettsäurekette ist weniger ausschlaggebend. Nur die Derivv. aliphatischer, bezw. fettaromatischer Amine, nicht aber die aromatischer Basen zeigen scharfen Pfeffergeschmack. Einen erheblich verstärkenden und zugleich angenehm aromatisierenden Einfluß übt die  $OCH_3$ -Gruppe des Vanillylamins aus. Von den Ölfettsäuren liefern die mit mittleren C-Zahlen (9—11) die schärfsten und aromatischsten Pfefferstoffe. Die Angaben NELSONS über den Geschmack der Vanillylamide gesättigter Fettsäuren bedürfen der Nachprüfung.

Versuche *Oxybenzylamine*. Darf. aus den Oximen der Oxybenzaldehyde mit  $H_2$  und Pd in alkoh. Lsg. *Undecylensäure* und *Oenanthol*. Darst durch pyrogene Zers. von Ricinusöl an glühender Platinspirale im Hochvakuum. Kpp. im Hochvakuum: *Undecylensäure*  $130-140^\circ$ , *Oenanthol* ca.  $45^\circ$ . —  *$\Delta^{\alpha,\beta}$ -Nonylsäure*. Aus *Oenanthol* und *Malonsäure* mit Pyridin und  $CH_3OH$ . Kp.,  $140-150^\circ$ . — *Chlorid*,  $C_9H_{15}OCl$ , mit Thionylchlorid. Kp.,  $103-104^\circ$ . —  *$\Delta^{\beta,\gamma}$ -Hexylensäure* (*Hydrosorbinsäure-chlorid*, mit Thionylchlorid, Kp.,  $42-43^\circ$ ). Die Säureamide wurden durchweg nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode dargestellt.

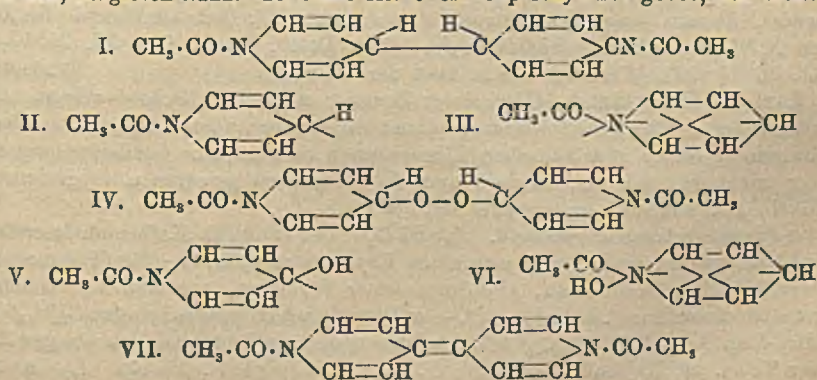
Undecylensäureamide: *4-Oxy-3-methoxy-1-benzylamid* (*Vanillylamid*),  $C_{19}H_{25}O_3N$ . Schwach bräunliche, talgartige Masse. F. gegen  $40^\circ$ , im Hochvakuum fast unzers. destillierbar, all.  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lsg. gelbgrün. Schmeckt sehr scharf pfefferig, riecht aprikosenähnlich. — *4-Oxy-1-benzylamid*,  $C_{18}H_{21}O_2N$ . Krystallinisch.



F. 86°, schmeckt ziemlich scharf, FeCl<sub>3</sub> gibt keine Grünfärbung. — *2-Oxy-1-benzylamid* (*Salicylamid*), halbfest, schmeckt weniger scharf. — *4-Methoxy-1-benzylamid* (*Anisylamid*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Blättchen aus A., F. 91°, geschmacklos. — *Benzylamid*, wachsartige Masse, F. 51—52°, ohne Geschmack, riecht nach Aprikosen. — *4-Oxy-1-phenylamid* (*p-Oxyanilid*), Krystalle aus A., F. 107°, geschmacklos. — *Sorbinsäurepiperid*. Krystalle aus A., F. 77°, schmeckt bitter, aber nicht pfefferig.

Vanillylamide mit *Crotonsäure*. Dickes Öl, schmeckt ziemlich scharf. — *Hexylensäure*, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N, dickes Öl, schmeckt ziemlich scharf. — *Δαβ-Nonylsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N, dicker Sirup, schmeckt sehr scharf pfefferig. FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg grün. — *Ölsäure*, Öl, schmeckt sehr scharf, aber nicht aromatisch. — *Zimtsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, fast weißes Pulver aus Ä., F. 138°, schmeckt nicht sehr stark, aber angenehm aromatisch pfefferig. FeCl<sub>3</sub> färbt die alkoh. Lsg smaragdgrün. — *Palmitinsäure*, Krystalle aus Ä., F. 79°, schmeckt in alkoh. Lsg ziemlich scharf, aber wahrscheinlich nur infolge eines Gehalts an Ölsäurevanillylamid. — *Stearinsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N, F. 86°, geschmacklos, gibt keine Grünfärbung mit FeCl<sub>3</sub>. (Reine *Stearinsäure*. E 68.7—68.6°. — *Chlorid*, Kp<sub>9</sub> 205°, erstarrt bei Zimmertemp. — *Δαβ-Nonylsäure-4-oxy-1-benzylamid*, butterartig, schmeckt sehr scharf. (LIEBIGS Ann. 425. 314—37. 8/12 [11 3.] 1921. Münster, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Otto Dimroth und Richard Heene, *Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid*. Die Red. führt zu citronengelben Krystallen des N,N'-Di-acetyltetrahydro-γ,γ'-dipyridyls I, die an feuchter Luft in γ,γ'-Dipyridyl übergehen. Die Entacetylierung und Oxydation von I. zu diesem bewirken auch Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder PoO<sub>2</sub> in Eg. oder nitrose Gase in alkoh. Lsg. J in Bzl. gibt das Peroxid des γ,γ' Dipyridyls. Dagegen liefert J in KJ-Lsg. mit der Eg.-Lsg. von I. neben wenig Dipyridyl hauptsächlich Pyridin. Dies tritt bei anderen Oxydationsmethoden nur in untergeordnetem Maße auf. Die Oxydation kann also nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Umgekehrt wird nicht nur Pyridin, sondern auch γ,γ'-Dipyridyl von Zinkstaub u Essigsäureanhydrid zu I reduziert. Ähnliche Beziehungen zwischen Pyridin und Tetrahydrodipyridyl hat EMMERT beobachtet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 31. 54. 204; C. 1917. I. 322. 1921. I. 680). Ebenso wie die N,N'-Dialkyltetrahydrodipyridyle (EMMERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1351. 53. 370; C. 1919 III. 384. 1920. I. 468; vgl. auch MÜMM u. BETH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1591; C. 1921. III. 647) erleidet auch I. eine Radikaldissoziation. Seine Lsg. in Eg. wird bei gelindem Erwärmen tiefblau, die Farbe läßt sich mit Luft weschütteln, erscheint dann wieder, bis schließlich die Oxydation beendet, wozu ca. 2 Atome O erforderlich, unter B von γ,γ' Dipyridyl u. etwas Pyridin. Analog EMMERT nehmen Vf an, daß auch hier ein Radikal auftritt, das in 2 Formen, II. und III., reagieren kann. II. sollte mit O ein Superoxyd IV. geben, das vielleicht





nach vorübergehender Umwandlung in V. leicht Eg. abspaltet. 2 solche Reste treten sofort zum  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl zusammen. III. aber wird am N unter B. von VI. J, bezw. OH addieren und unter Abspaltung von Eg. Pyridin geben. — Verb. I. tritt aus Essigsäureanhydrid oder Eg. in citronengelben Krystallen auf, kann aber auch am bestem beim Erwärmen mit alkoh. Kali rein weiß erhalten werden. — Bei Red. von  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid sollte man die B. einer chinoiden Verb. VII. erwarten, es wird aber offenbar sofort weiter reduziert. Anders ist das Verh. des Dipyridyls gegen Zinkstaub und Eg. Man gewinnt in konz. Lsg. eine tiefblaue, in verd. eine mehr violette Lsg., die Luft sofort entfärbt unter Rückbildung von Dipyridyl; mit mehr Zn dauernde Entfärbung. Ähnliches haben WEIDEL und RUSSO bei der Einw. von Al und HCl beobachtet (Monatshefte f. Chemie 3 850). — *N,N'*-Diacetyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl,  $C_{14}H_{16}O_2N_2$ , beim Eintragen von Zinkstaub in ein mit W. gekühltes Gemisch von Pyridin u. Essigsäureanhydrid. Lsg. erst gelb, dann Nd. von gelben Krystallen, nach Erwärmen von Zn abfiltriert, dieser mit w. Essigsäureanhydrid gewaschen. Aus A., Eg. oder Bzl., F. 124—125°, in k. Eg. und Essigsäureanhydrid mäßig l, in h. sl., weniger in A., Bzl., Essigäther, wl. in Ä., swl. in PAe. Weiße Form beim Erwärmen mit KOH in  $CH_3OH$ , Form und Löslichkeit wie die der gelben; wird über 100° gelb, auch in Ggw. von  $CO_2$  erweicht bei 123°, F. 125° zu klarer gelber Fl. Aus h. Essigsäureanhydrid wieder gelb, aus A. oder Eg. mit W. oder Bzl.-Lg. blaßgelb bis weiß. In verd. Mineralsäuren bei gelinder Wärme farblos l, Lsg. entfärbt Br und  $KMnO_4$ . Beim Erwärmen der gelben Krystalle mit kleiner Menge Essigsäureanhydrid oder Eg. auf dem Wasserbade 5—10 Min. Nd. orangeroter Nadeln in sehr geringer Menge. F. 248° unscharf, vorher Sintern, viel schwerer l. wie I. Oxydation s. o. Dissoziation und Autoxydation am charakteristischsten in Eg.; in A. nur vorübergehend grünlicher Ton, in Bzl., Xylol oder Essigsäureanhydrid keine Umfärbung. — Mit J in Bzl. Fällung von Perjodid als dunkelbraunem Pulver aus beiden Formen. Beim Schütteln in Eg. mit J-KJ-Lsg. große, metallglänzende Blättchen eines Perjodids, nicht ganz einheitlich, ll. in A., gibt an W. J ab; gibt mit konz.  $Na_2SO_3$ -Lsg. Abscheidung von Spuren  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl, im Filtrat hauptsächlich Pyridin. —  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl wird in Eg. oder verd. Eg. schon k. mit Zinkstaub sofort blau, nach beendeter Red. mit rauchender HCl weißer, käsiger Nd. eines Chlorhydrats, in W. ll., mit  $NH_3$  flockige, in Ä. unl. Base. Aus der blauen Lsg. fällt HCl ein tief violett gefärbtes Pulver, schwerer l. in HCl als das farblose Chlorhydrat, wird an der Luft rasch entfärbt unter B. von Dipyridyl. — *Chinolin* wird wie Pyridin von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid leicht angegriffen; bräunlich gefärbte Lsg., aber keine Krystalle. Mit W. halb feste Masse, bei längerem Digerieren braungelbes Pulver, ll. in Eg., Essigsäureanhydrid, Chlf., Bzl., in A. schwerer. Daraus amorphes Pulver, F. unscharf 190°; hat annähernd die Zus. eines *N,N'*-Diacetyltetrahydrodichinolyls. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2934—12. 12/11. [27/9.] 1921. Würburg, Chem. Inst. der Univ.) BENARY.

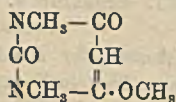
**Karl W. Rosenmund, Über einige Derivate arylierter Cinchoninsäuren.** Der *Allylester* der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure nimmt gegenüber anderen Präparaten dieser Reihe infolge seiner physikalischen Eigenschaften insofern eine Sonderstellung ein, als er nicht nur per os, sondern auch in Salbenform percutan u. in geeigneten Vehikeln gel., subcutan angewendet werden kann.

$\alpha$ -Phenylcinchoninsäurechlorid. Mit  $SOCl_2$ . Der dunkelf. Kolbeninhalt erstarrt beim Abkühlen zu einer leuchtend gelben Krystallmasse; E. 73—74° (Thermometer in der M.) Die Verb. kann, allerdings unter Verlusten, aus Bzl.-Lg.-Gemisch krySTALLISIERT werden; F. dann 81—82°. —  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäureallylester,  $C_{19}H_{15}O_3N$ . In Bzl.-Lg. Kp.<sub>15</sub> 265°. Kp.<sub>18</sub> 215°. Schwach gelb gefärbtes Öl, das bei gewöhnlicher Temp. zu Krystallen erstarrt; F. 30°. Aus verd. A. Nadeln. Ll. in den



üblichen organischen Solventien —  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäurecinnamylester,  $C_{25}H_{19}O_2N$ . Aus Ä. kristallisiert, F. 83°. Ll. in Bzl., schwerer in A. u. Ä. — *6-Methyl-2-phenylchinolin-4-carbonsäureallylester*,  $C_{20}H_{17}O_2N$ . Aus Lg. hellgelbe Nadeln, F. 75–76°. Ll. in Bzl. u. A. — *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäureallylester*,  $C_{21}H_{19}O_2N$ . F. 61°. Ll. in Bzl. u. A., wl. in Lg. —  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure-[ $\beta$ - $\gamma$ -dibrom-*n*-propyl]-ester,  $C_{10}H_{15}O_2NBr_2$ . In Chlf Lsg. Aus Bzl.-Lg. in Form kaum gefärbter Drusen, F. 75°. Ll. in Bzl., wl. in k. Ä. —  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure [ $\gamma$ -phenyl- $\beta$ - $\gamma$ -dibrom-*n*-propyl]-ester. Aus Ä. kristallisiert, weiße Nadeln, F. 103°. — *2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure*-[ $\beta$ - $\gamma$ -dibrom-*n*-propyl]-ester. F. 102–103°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 2893 bis 2896. 12. 11. [10/9] 1921. Berlin, Pharm. Inst. d. Univ.) SONN.

J. Herzig, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Ureide und Harnsäure*. Zum Beweis für die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 223; C. 1921 III. 1126) diskutierte Möglichkeit der Reaktionsfähigkeit von tautomeren CO-NH-Gruppen wurde das Verhalten einiger Ureide und Purinderivate gegen Diazomethan in äth. Lsg. untersucht. Es ergab sich entsprechend den Voraussetzungen, daß Alloxan, Barbitursäure, Alkylbarbitursäuren, Harnsäure und Coffein unter diesen Bedingungen N- und O-methylierte Deriv. liefern. In den Methylierungsprodd. konnte das O-Methyl leicht nachgewiesen werden, während sich der Gehalt an N-CH<sub>3</sub> nicht direkt bestimmen ließ und indirekt aus den Ergebnissen der Elementaranalyse und der OCH<sub>3</sub>-Best. errechnet werden mußte. — *Alloxan und Diazomethan*. Bei der Einw. von Diazomethan in äth. Lsg. auf Alloxan werden alle vertretbaren H-Atome methyliert, und zwar teils am N, teils am O. Das Reaktionsprod. war nicht einheitlich. Aus CH<sub>3</sub>OH konnten farblose Krystalle vom F. 166–169° abgetrennt werden. — *Barbitursäure und Diazomethan*. Das in äth. Lsg. erhaltene Reaktionsprod. war kristallinisch, F. aus CH<sub>3</sub>OH 164–166°. Ausbeute ca. 35% des Ausgangsmaterials. Das Prod. enthält zwei OCH<sub>3</sub> neben einem N-CH<sub>3</sub> u. besitzt wahrscheinlich nebenstehende Konst. Aus der Mutterlauge konnten kristallisierte Prodd. vom F. 75–90° erhalten werden.



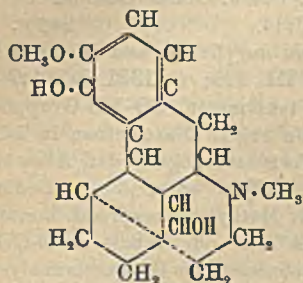
*Diazomethan und Diäthylbarbitursäure*. Das anfangs ölige Reaktionsprod. erstarrte bei längerem Stehen zu Krystallen vom F. 33–36°, Ausbeute 0,15 g aus 1,5 g Diäthylbarbitursäure. — *Diazomethan und Phenyläthylbarbitursäure*. Das Reaktionsprod. wurde aus CH<sub>3</sub>OH kristallisiert, F. 88–90°. OCH<sub>3</sub> war nicht vorhanden, dagegen anscheinend 2N-CH<sub>3</sub>-Gruppen, Ausbeute 40%. Als Nebenprod. entsteht ein Methoxyderiv., das sich in der Mutterlauge findet u. den F. 60–70° zeigte. *Diazomethan und Dipropylbarbitursäure*. Aus 3 g wurden 1,2 g Methylierungsprod. vom F. 80–83° erhalten mit 2N-CH<sub>3</sub>, als 2. Fraktion 1,2 g vom F. 79–83° und als 3. Fraktion ein mit Krystallen vermengtes Öl. — *Diazomethan u. Harnsäure*. Die Methylierung erfolgte sehr langsam. Das aus CH<sub>3</sub>OH umkristallisierte Prod., die *Tetramethylharnsäure*, schmolz bei 224–226°. Aus der Mutterlauge konnte *Methoxykaffein* vom F. 174–176° isoliert werden. — *Biuret u. Cyanursäure* reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht oder in sehr geringem Maße mit Diazomethan. Bei der Methylierung von Barbitursäure mit Dimethylsulfat und Ba(OH)<sub>2</sub> entstand in geringer Menge ein in Bzl. l. Prod., wahrscheinlich  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{NCH}_3 - \text{CO} \\ \text{NCH}_3 - \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ . Bei der Methylierung der Harnsäure mit Dimethylsulfat und Ba(OH)<sub>2</sub> konnte die B. von Tetramethylharnsäure nachgewiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 13–27. 10/11. [30/7.] 1921. Wien, I. chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Bouillot, *Über das saure Methylarsinat des Strychnins*. Entsteht aus äquimolekularen Mengen Methylarsinsäure und Strychnin in wss.-alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade und entspricht der Zus. CH<sub>3</sub>·AsO(OH)<sub>2</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Farblose,



bei Zimmertemp. haltbare Nadeln, zers. sich oberhalb 60°. L. bei 20° in 14,5 Tln. W. und in 146 Tln. A. von 90 Vol.-%. Swl in Chlf. und Ä.  $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$  (in 5%ig. wss. Lsg.). Das officinelle Salz ist nicht das neutrale, sondern das saure Salz. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 24. 289—94. 16 10. 1921. Lab. von GUERBET.) Rf.

Edmund Speyer und Hermann Wieters, *Über die Hydrierung des Isokodeins und Pseudokodeins* (Vgl. SPEYER und SIEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1519; C 1921. III. 548.) Isokodein bildet bei der Hydrierung mit Pd-H<sub>2</sub> unter Ab-sättigung der von KNORR angenommenen Doppelbindung in Stellung 8,14 ein *Dihydroisokodein* von der Zus. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N. Pseudo-kodein nimmt 2 Mol. H<sub>2</sub> auf; dem *Tetrahydro-pseudokodein* geben Vff. nebensteh. Formel.



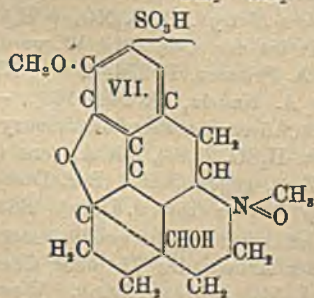
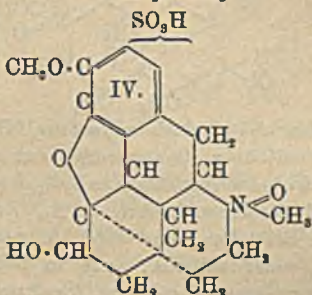
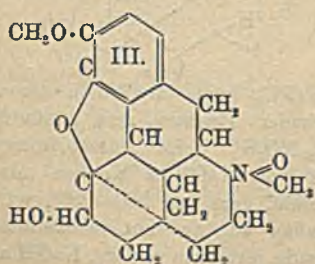
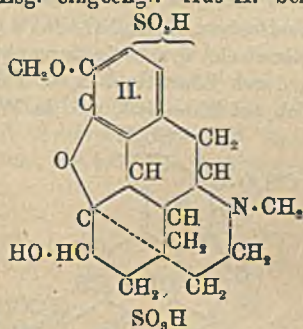
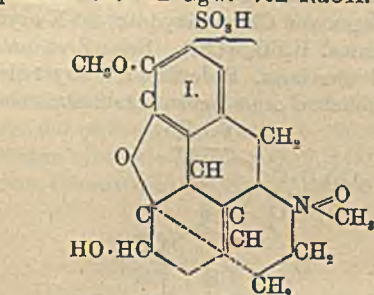
Versuche. *Dihydroisokodein*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N. Aus absol. A. kleine, rhombische Prismen, F 199 bis 200°. — *Pikrat*. Aus stark verd. A. kugelige Aggregate, die nach kurzer Zeit radialfaserig erstarrten. F. 235—237° nach vorherigem Sintern. — *Jodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Aus W. unter Zusatz von w. A. Blättchen, F. 272°. — *Tetrahydropseudokodein*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. Aus A. mit 1/4 Mol. Krystallwasser. Kleine, anscheinend rhombische

Prismen, die bei 110° sinterten und zwischen 114—115° klar durchschmolzen. In starken, fixen Alkalien l., durch NH<sub>4</sub>Cl als flockiger Nd. wieder ausgefällt. — *Chlorhydrat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N. HCl. Aus A. abgestumpfte Prismen, F. 238—240° unter Zers. — *Jodmethylat*, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Aus W. langgestreckte, zu Büscheln vereinigte Prismen, die sich bei 249—250° unter Zers. aufblähen. Ll. in A. u. Essigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2647—50. 12/11. [2/9.] 1921. Frankfurt a. M., Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Edmund Speyer und Hermann Wieters, *Beitrag zur Kenntnis der Kodein-oxydsulfosäuren und ihrer Derivate*. Die Red. der beiden isomeren Kodein-N-oxylsulfosäuren (FREUND und SPEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2339; C. 1911. II. 1150) katalytisch mit Pd H führt unter Aufnahme von je 2 Mol. H zu 2 Isomeren, die als Dihydro- und  $\alpha$ -Dihydrokodeinsulfosäure bezeichnet werden. Die Dihydro-säure entsteht auch durch Red. der Kodeinsulfosäure mit Pd H. Unter Zugrundelegung der KNORR'schen Kodeinformel könnte man der Kodein-oxydsulfosäure Konst. I. und der Dihydrokodeinsulfosäure Konst. II. zuerteilen. Dihydrokodeinsulfosäure, sowie ihre  $\alpha$ -Verb. tauschen bei der Einw. verd. HNO<sub>3</sub> die Sulfo- gegen die Nitrogruppe aus, erstere unter B. des durch direktes Nitrieren von Dihydrokodein erhaltenen Nitrodihydrokodeins (FREUND und MELBER, Journ. f. prakt. Ch. 101. 13; C. 1921. I. 247), letztere unter B. einer isomeren Nitroverb. Dihydrokodeinsulfosäure entsteht aus der  $\alpha$ -Verb. bei längerem Kochen mit Säuren oder Alkalien, verhält sich also der  $\alpha$ -Kodein-oxydsulfosäure analog. Zwecks Darst. der beiden Dihydrokodeinsulfosäuren ausgehend vom Dihydrokodein wurde dieses in das Aminoxyl III. übergeführt. Bei der Einw. von Sulfoessigsäure entstand aber nur eine Dihydrokodein-N-oxylsulfosäure der Konst. IV., die mit wss. SO<sub>2</sub> in II. übergeht. — Das Aminoxyl des Chlorodihydrokodikid (FREUND und MELBER, l. c.) gibt mit Sulfoessigsäure eine Chlorodihydrokodikid-N-oxylsulfosäure, der man die Konst. V. geben kann. Weitere Isomeren wurden nicht gefaßt. Mit wss. SO<sub>2</sub> gibt die Sulfo-säure eine Chlorodihydrokodikid-sulfosäure VI. — Bei der Einw. von CH<sub>3</sub>J auf eine alk. Lsg. von Dihydrokodein-sulfosäure entstand eine als Dihydrokodeinsulfosäure-methylhydroxyd aufgefaßte Verb., analog d. r aus Kodeinsulfosäure, zeigt aber wesentlich größere Beständigkeit gegen Alkali, da sie erst beim Erhitzen mit KOH unter Druck Aminspaltung erfährt unter B. von vermutlich Tetramethyläthylendiamin.



Möglicherweise beruht das Auftreten isomerer Kodeinsulfosäuren auf Stellungs-isomerie in 1- oder 2-Position des Benzolkernes. Unter Berücksichtigung des Überganges von Kodein in Pseudokodein mit konz.  $H_2SO_4$  oder Oxalsäure (MERCK und GÖHLICH, Arch der Pharm. 229. 161. 231. 262; C. 91. II. 68; KNORR, Ber Dtsch. Chem. Ges. 40. 3355; C. 1907. II. 921) könnte man auch annehmen, daß bei Sulfurierung des Kodeins mit Hilfe starker Säuregemische ähnliche Umlagerungen stattfinden. Pseudokodein gab mit  $H_2O_2$  ein Pseudokodein-N oxyd, dieses mit Sulfocessigsäure eine Sulfosäure VII. (nach KNORR). Ihr Verh. war von dem der gleichfalls in W. l.  $\alpha$ -Kodeinoxydsulfosäure verschieden. — *D. hydrokocodeinsulfosäure*  $C_{18}H_{23}O_6NS$  (II), aus Kodein-N oxydsulfosäure mit kolloidaler Pd-Lsg. in wss. Suspension oder in Ggw. von NaOH. Filtrierte Lsg. eingeeengt. Aus A. bei lang-

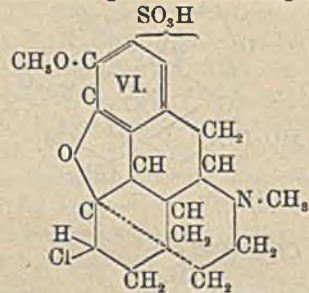
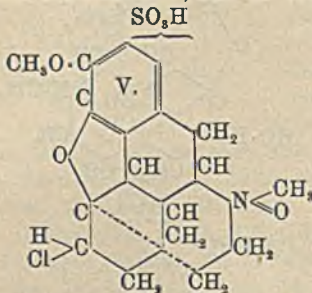


samem Erkalten sechsseitige Blättchen, bei raschem Erhitzen, auscheinend auf Dimorphie beruhend. Ll. in verd. A. und W, wl. in absol. A., unl. in Bzl. und Lg. Ll. in Alkalien, aus konz. Lsgg. wieder fällbar. Bräunung gegen  $300^\circ$ , Zers. zwischen  $330-340^\circ$  unter Aufschäumen u. Verkohlung. In schwach alkal. Lsg.  $\alpha_D^{20} = -76,7^\circ$ ; entsteht auch aus Kodeinsulfosäure beim Schütteln mit Pd-Kolloidlg. und H; gibt mit  $HNO_3$  (1,36) Nitrodihydrokocodein (FREUND und MELBER, l. c.). Beim Erhitzen mit W. unter Druck auf  $150^\circ$  oder Einw. von  $SnCl_2$  und konz. HCl bei  $100^\circ$  Rück-

bildung von Dihydrokocodein. —  $\alpha$ -Dihydrokocodeinsulfosäure,  $C_{18}H_{23}O_6NS$ , aus  $\alpha$  Kodeinoxydsulfosäure in W. mit Pd Kolloidlg. und H. Im Vakuum konz. Lsg. sirupöse Fl. mit absol. A., dann Ä. versetzt. Fein krystallinisches Pulver, enthält 1 Mol. W., in W. ll., wl. in absol. A., unl. in Chlf., Bzl., Amylalkohol. Zers. zwischen  $315-320^\circ$ ,  $\alpha_D^{20} = -88^\circ$ , spaltet beim Erhitzen mit W. auf  $150-160^\circ$  die Sulfogruppe ab unter B. von Dihydrokocodein. —  $\alpha$ -Nitrodihydrokocodein,  $C_{19}H_{22}N_2O_5$ , aus der  $\alpha$ -Sulfosäure mit  $HNO_3$  (1,36) unter Kühlung. Aus A. feine gelbe Nadeln,



F. 130°. — *Dihydrokocodein-N-oxyl*,  $C_{18}H_{23}NO_4$  (III.), aus Dihydrokocodein mit 30%  $H_2O_2$  auf dem Wasserbade bis zur Lsg.; mit konz. KOH und Chlf. ausgeschüttelt. Rückstand der Chlf.-Lsg. zähe, hygroskopische Masse. Aus A. mit Ä. rhombische Krystalle, völlig wasserfrei erst bei längerem Trocknen bei 130°. Sintert von 215° an, Zers. bei 225° und Aufschäumen. — *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{24}NO_4Cl$ , aus A. sechsseitige Tafeln, F. 217°, vorher Sintern. — *Pikrat*, aus A. vierkantige Prismen, F. 161—162°. — *Dihydrokocodein-N-oxylsulfosäure*,  $C_{18}H_{23}NO_7S$  (IV.), beim Eintragen vom Dihydrokocodeinoxyd in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  (1,84). In A. gegossen und eingeengt. Aus verd. A. Prismen, Zers. bei 273—275°. Fast unl. in den üblichen organischen Mitteln, verhältnismäßig ll. in wss. A., noch leichter in W., gibt mit wss.  $SO_2$  Dihydrokocodeinsulfosäure. — *Chlorodihydrokoddid-N-oxylsulfosäure*,  $C_{18}H_{21}NO_8ClS$  (V.), beim Eintragen von Chlorodihydrokoddid-N-oxyl in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  (1,84). Beim Zers. mit A. Nd, durch Lösen in  $NH_3$  u. Fällen mit HCl gereinigt. Federförmige Krystalle, zers. sich bei 290—295°, unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsmitteln.



— *Chlorodihydrokoddidsulfosäure*,  $C_{18}H_{21}NO_8ClS$  (VI.), beim Erwärmen der vorigen Säure mit überschüssiger  $SO_3$  auf dem Wasserbade. Prismen, zers. gegen 300°. — *Dihydrokocodeinsulfosäuremethylhydroxyd*,  $C_{19}H_{27}NO_7S$ , beim Aufschlännen von Dihydrokocodeinsulfosäure in A., Zugabe von 1 Mol. NaOH u. Kochen mit  $CH_3J$  weiße Blättchen, aus verd. A. rechteckige Tafeln, zers. bei 280—285°, wl. in W. u. A., sonst fast unl., auch in Säuren u. Alkalien wl., entsteht anscheinend auch aus der isomeren  $\alpha$ -Säure. Spaltung erst bei 6-stdg. Erhitzen mit 4% NaOH auf 140° unter B. von Tetramethyläthylendiamin. — *Pseudokodein-N-oxyl*,  $C_{18}H_{21}NO_4 + H_2O$ , aus Pseudokodein u. 30%  $H_2O_2$  auf dem Wasserbade bis zur Lsg. Mit W. verd., in Ggw. von konz. KOH mit Chlf. extrahiert. Aus A. Prismen, F. 226—228°. Mit  $SO_2$  Rückbildung des Aminoxyds. — *Pikrat*, aus A. Nadeln, F. 166—168°. — *Pseudokodein-N-oxylsulfosäure*,  $C_{18}H_{21}O_7NS$  (VII.), beim Lösen von Pseudokodeinoxyd in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid u. konz.  $H_2SO_4$  (1,84), mit A. zers. u. eingeengt. Aus wenig W. glasglänzende Prismen, Zers. gegen 300°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2976—87. 10/12 [27/9.] 1921, Frankfurt, Chem. Inst. d. Univ.) BEN.

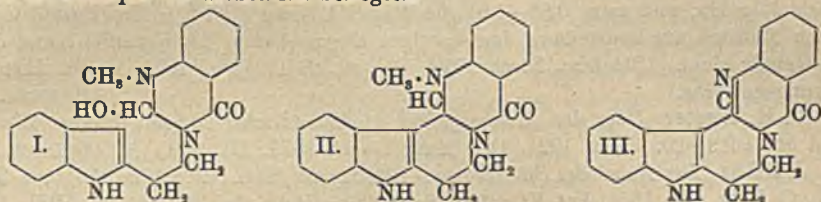
P. Karrer, *Bemerkungen über das Chelerythrin*. Zurückweisung der von GADAMER (Arch. der Pharm. 258. 148; C. 1921. I. 409) an der Arbeit des Vf. über Chelerythrin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 212; C. 1917. I. 513) geübten Kritik. Wenn Chelerythrin als Carbonylverb. reagiert, muß es dies in der Form  $C_{31}H_{40}O_6N$  tun. Das Verh. der durch Veränderung der Carbonylgruppe entstehenden Derivv. und die Farbe der Chelerythrin-salze legen die Schlußfolgerung nahe, daß die basische Funktion nicht vom N, sondern vielleicht von der Carbonylgruppe erfüllt wird. — Wiederholt aus Essigester umkrystallisiertes (A.-haltiges) Chelerythrin ist einheitlich, F. 205°. — Daraus erhaltenes Cyanid zeigte F. 248—249°. — *Chelerythrin-phenylhydrazon*, F. 158—160°. — Für *Dihydrochelerythrin* wurde neuerdings F. 162 bis 163° gefunden. — Erneut dargestelltes *Methylchelalbin* besaß nach dem Trocknen



bei 120° die Zus.  $C_{18}H_{12}O_3N \cdot CH_3$ , F. 204°. (Helv. chim. Acta 4. 703—6. 1/10. [11/7.] 1921. Zürich, Univ.)

RICHTER.

Y. Asahina und A. Fujita, *Über die Konstitution von Rutaecarpin*. Aus früheren Mitteilungen von ASAHINA, KASHIWAGI und MAYEDA wird zusammenfassend mitgeteilt, daß die Frucht von *Evodia rutacarpa* Benth. et Hook. ein aliphatisches Terpen (*Ocimen?*), ein Lacton *Evodin*,  $C_{17}H_{22}O_6$ , vom F. 291° und zwei Alkaloide, *Evodiamin*,  $C_{19}H_{17}ON_3$ , F. 278°, und *Rutaecarpin*,  $C_{18}H_{18}ON_3$ , F. 258°, enthält. Evodiamin liefert bei Erhitzen mit alkoh. HCl das sogenannte *Isoevodiamin*,  $C_{19}H_{18}ON_3 \cdot H_2O$ , durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in jenes (inaktiv) zurückführbar, im Gegensatz zu ihm ausgeprägt violettrote Fichtenspanrk. zeigend und durch Kochen mit alkoh. KOH in *N-Methylantranilsäure*, *2,β-Aminoäthylindol* und *CO*, zerlegbar, woraus die Konstitutionsformeln I für die Isoverb. und II für Evodiamin gefolgert wurden. — Rutaecarpin ist gegen Säuren und Alkalien viel beständiger. Kochen mit konz. HCl liefert lediglich das Chlorhydrat, das durch W. sofort hydrolysiert wird. Bei Schmelzen mit KOH entstehen *Anilin*, *CO*, und *Indol-2-carbonsäure*, durch h. amyalkoh. KOH *Antranilsäure* und eine kleine Menge einer ein Pikrat vom F. 246° gebenden *Base*, weshalb ASAHINA und MAYEDA dem Rutaecarpin die Konst. III beilegen.



Vff. fanden bei Wiederholung der Behandlung mit amyalkoh. KOH als Hauptprod. neben Antranilsäure eine Aminosäure,  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ , F. 257°, Pikrat von F. 247°, die keine Fichtenspanrk. zeigt, bei Erwärmen mit verd. HCl 1 Mol  $CO_2$  abspaltet und quantitativ *2,β-Aminoäthylindol* liefert, daher in Bestätigung der Formel III als *2,β-Aminoäthylindol-3-carbonsäure* aufzufassen ist. Sie bildet seidenglänzende Nadeln, fast unl. in den meisten organischen Lösungsm., l. in Eg. und in h. verd. A., beträchtlich l. in h., wl. in k. W. Mineralsäuren,  $NH_3$ -W. und Alkalien lösen die Säure leicht, Dicarbonat wird nicht zers. Die Säure geht aus alkal.-wss. Lsg. leicht in Amylalkohol über. — Verss., Rutaecarpin durch Red. in Norevodiamin überzuführen, scheiterten. (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 476. 1—5. Oktober.)

SPIEGEL.

Mary A. Griggs, *Die alkalische Hydrolyse von Casein*. Je 100 g Casein wurden mit W. und NaOH (500 cem Fl.) im Autoklaven auf 150° erhitzt. Die Verfolgung des Spaltungsgrades mit Best. des Amino-N nach VAN SLYKE bei verschiedenen Konz. und Erhitzungszeiten ergab als geeignetste Bedingungen 10% NaOH und 5 Stdn., wobei 60% des Gesamt-N in Aminoform erhalten wurden. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1027—28. November [8/6.] 1921. Wellesley [Mass.], Wellesley Coll.)

SPIEGEL.

J. Herzig und Hans Lieb, *Über die Desaminoproteine*. Anschließend an eine frühere Mitteilung von HERZIG (Ztschr. f. physiol. Ch. 111. 223; C. 1921. III. 1126) wird gezeigt, daß sich Desaminoglutin mit Diazomethan am O und N ebenso leicht methylieren läßt wie Glutin. Die Grenzwerte waren beim *Glutin* 4,45%  $OCH_3$  und 4,89%  $N \cdot CH_3$ , beim *Desaminoglutin* 5,6%  $OCH_3$  und 5,3%  $N \cdot CH_3$ . Der nach SÖRENSEN oder VAN SLYKE bestimmbare  $NH_2$ -N ist beim Desaminoglutin ebenfalls nahezu gleich wie beim Glutin. Die gleichen Verhältnisse zeigten sich auch beim *Ovalbumin*, *Casein* und *Gliadin* und den entsprechenden Desaminoprod. Es



scheint, daß bei dem Desaminoglutin neben der Desamidierung in den Eiweißkörpern noch andere, wahrscheinlich hydrolytische Vorgänge in den Proteinen vorgegangen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 1—12. 10/11. [30/7.] 1921. Wien, I. chem. Inst. d. Univ., GRAZ, Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

## E. Biochemie.

### I. Pflanzenchemie.

**Gabriel Bertrand** und **M. Rosenblatt**, *Untersuchungen über die Anwesenheit von Mangan im Pflanzenreich*. Es wurde bei Unters. von Orange, Zitrone, Mandarine, Knoblauch, Zwiebel, Spargel, Lauch, Capsella bursa pastoris, Radieschen, Rettich, Steckrübe, Sysimbra officinalis, weißem und schwarzem Senf, Kresse, Weizen, Erdbeere, Kohl und Weintrauben überall Mn gefunden, und zwar in dem Randgewebe mehr, als in den Nervensträngen, in Fruchtkernen mehr, als in der Pulpa. (Bull. Soc. Chim. de France [4.] 29. 910—915. 20/10. [6/8.] 1921.) A. MEYER.

**G. Bode** und **K. Hombd**, *Über den Mangangehalt von Kartoffeln*. Wie schon frühere Untersucher, fanden auch Vf. bei Unters. von 20 Kartoffelsorten des Jahres 1918 (unter Benutzung des Verf. von MARSHAL, Ztschr. f. anal. Ch. 43. 418. 655) regelmäßig Mn, und zwar 0,85—1,91 (im Mittel 1,4) mg in 100 g Trockensubstanz. Einen Maßstab zur Beurteilung der sonstigen Eigenschaften der Kartoffel bietet der Mn-Gehalt nicht. (Biochem. Ztschr. 124. 84—89. 21/11. [3/8.] 1921. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) SPIEGEL.

**D. H. Wester**, *Über den Mangangehalt niederländischer Samen*. (Pharm. Weekblad 58. 1613—20. 17/12. 1921. Den Haag. — C. 1921. III. 956.) SPIEGEL.

**J. Gillis**, *Der Nabel des Stärkekorns*. REYCHLER (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 223; C. 1921. III. 1501) hat Vf. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 114; C. 1921. III. 550) falsch verstanden. Der Nabel (hile) des Stärkekornes liegt im Innern des Stärkekornes; er erscheint anfänglich als Mittelpunkt, um den sich allmählich die verschiedenen Schichten lagern. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 266—67. Oktober. [24/9.] 1921.) RÜHLE.

**Donald Herbert Frank Clayson**, **Frederick Walter Norris** und **Samuel Barnett Schryver**, *Die Pektinsubstanzen der Pflanzen*. II. Teil. *Eine vorläufige Untersuchung der Chemie der Pflanzenzellwände*. (Vgl. SCHRYVER u. HAYNES, Biochemical Journ. 10. 539; C. 1917. I. 877.) In Bestätigung der Angabe von FELLEBERGS (Biochem. Ztschr. 85. 45; C. 1918. I. 572) wurde aus allen untersuchten Pflanzengeweben durch Einw. von NaOH Methylalkohol erhalten; zugleich wurden in verhältnismäßig geringer Menge Substanzen ausgezogen, die von den früher (l. c.) beschriebenen Substanzen ganz verschieden sind und den von SCHULZE als Hemicellulosen bezeichneten näherstehen. Sie geben Blaufärbung mit J, reduzieren FEHLINGSche Lsg. nicht direkt, werden aber schon durch verd. Mineralsäuren leicht zu reduzierenden Verbb. aufgespalten, liefern mit konz. HCl Fural entsprechend einem Pentosegehalt von 40—85%, und werden daher als *Cytopentane* bezeichnet. Sie haben keine ausgesprochene Säurenatur.

Die Pektinstoffe konnten aus dem Rückstande von der NaOH-Behandlung durch w. Ammoniumoxalatlg. ausgezogen werden; die Lsgg. gaben auf Zusatz von Säure gelatinöse Ndd., die durchaus dem früher als *Pektin* beschriebenen Stoffe entsprachen; dieser wird aber jetzt als *Cytopektinsäure* bezeichnet. Er scheint bei weißen Rüben, Zwiebeln, Schoten, Kohl und Äpfeln durchaus identisch zu sein (Übereinstimmung in Zus., im Drehungsvermögen und in der Furalausbeute), nur bei Orangen etwas abweichend. Zwischen dem Gehalt an Cytopentanen und der Ausbeute an CH<sub>2</sub>O bei Behandlung der Pflanzengewebe mit k. NaOH und dem Gehalte an Cytopektinsäure wurde kein konstantes Verhältnis gefunden. — Der



Rückstand der Gewebe nach Entfernung des  $\text{CH}_4\text{O}$ , der Cytopentane und Cytopektinsäuren war fast völlig l. in den für Lag. von Cellulose gebräuchlichen Reagenzien.

Die *Cytopektinsäure* aus den oben genannten Pflanzengeweben (und Orangen) enthielt durchschnittlich 41,82—42,88 (41,22) % C, 5,31—5,71 (5,52) % H, diejenige aus Kohl auch 0,3 % N und hatte  $[\alpha]_D^{20} = +260-280^\circ$  (240°). (Biochemical Journ. 15. 643—53. [13/9.] 1921. Imp. College of Science and Technol., Biochem. Dep.) Sr.

**Edmund O. von Lippmann**, *Einige pflanzenchemische Beobachtungen*. Ein Vorkommen von *Mannose* ergab sich bei einem Vers., aus den Früchten der Schneebere (*Symphoricarpus racemosus*), die unmittelbar nach einem frühzeitig eingetretenen scharfen Frost gesammelt waren, Traubenzucker zu gewinnen, an dessen Stelle. Wiederholte Verss. ergaben immer nur Glykose. — Bei anhaltend sehr warmem Wetter zeigte sich auf den Blättern von weißen Anemonen — das Laub war nach dem Abfallen der Blüten in auffälliger Weise vergilbt, fast citronengelb — ein glänzend puderartiger Belag; er erwies sich als das gewöhnliche *Ca-Salz der Bernsteinsäure* (vgl. GOLDSCHMIEDT, Ztschr. f. physiol. Ch. 3. 136). — Entgegen der Ansicht, daß gewöhnliches Schilfrohr in den Wurzeln 25—30% Rohrzucker enthalten soll (vgl. Umschau 24. 380; C. 1920. IV. 440), fand Vf. bei Proben eines Schilfrohrs, das dem Frühsommer entstammte und in frischem Zustande 3—4,5% W. enthielt, meist nur 1—3%, in wenigen Fällen 3—3½% Rohrzucker. Wurzeln solcher Pflanzen, die bereits geblüht und Kolben angesetzt hatten, gaben so gut wie nichts Faßbares. Auch reduzierender Zucker war nur ganz wenig vorhanden. — Zur Kenntnis der Huminstoffe teilt Vf. die Beobachtung mit, daß ein äußerst feines, samtswarzes, etwas feuchtes Pulver, das aus einer Höhlung beim Ausroden des Stumpfes einer Eiche zutage kam, in dünner Schicht an der Mittags-sonne nach einiger Zeit unter Entw. eines brenzlichen, fast karamelartigen Geruchs u. B. von Schlieren eines weißen Dunstens sich sehr beträchtlich erhitzte. Beim Umwenden und weiteren Liegen trat keine Temperaturerhöhung oder Veränderung ein. Das erhitzte Prod., nicht das ursprüngliche, enthielt verhältnismäßig viel *Mellitsäure*, durch A. ausgezogen, sonst keine faßbaren Verb., namentlich keine niedrigeren Benzolcarbonsäuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3111—14. 10/12. [27/9.] 1921.)

BENARY.

**Akarius Ferencz**, *Prüfung des Öles aus den Samen von Onicus Benediktus L.* Das Öl ist hellgelb, zeigt weder einen charakteristischen Geruch noch Geschmack und hat eine Ähnlichkeit mit Sesamöl. Es enthält 89,80% ungesättigte, fl. Fettsäuren und 3,68% gesättigte, feste Fettsäuren. Die fl. Fettsäuren bestehen aus etwa 74% Ölsäure und 26% Linolsäure, die ungesättigten Säuren aus 39,98% Stearinsäure und 60,02% Palmitinsäure. (Pharmacia Gyógyszerész Ujság; Seife 7. 286—87. 26/10. 1921.)

FONROBERT.

**Roure-Bertrand fils**, *Ätherische Öle: Scheihöl*, durch Dest. von weißem Beifuß aus Algerien (*Artemisia Herba-alba* var. genuina) erhalten, wurde frisch und nach 6-jähriger Aufbewahrung untersucht; wobei starke Veränderungen unter B. freier Harzsäuren festgestellt wurden. Die Eigenschaften des frisch dest. Öles waren:  $D_{20}^{15} = 0,9432$ ,  $\alpha_D = +2^\circ 6'$ , SZ. 3,5, VZ. 57,4, EZ. 53,9, AZ. 147, Gesamtalkohole: 45,44%, gebundene Alkohole: 14,80%, freie Alkohole: 30,64%, in 5% ig. NaOH l. Anteile: 4%, l. in 1,4 Vol. 70% ig. A. Die Eigenschaften des aufbewahrten Öles waren wesentlich verändert, insbesondere eine größere SZ., stark verminderte Löslichkeit und Vermehrung der in NaOH l. Anteile war festzustellen. Durch Dest. mit Dampf wurde aus dem veränderten Öl 70% eines Öles mit ganz anderen Eigenschaften, als die des frisch dest. Öles erhalten. Nachgewiesen wurden als Bestandteile: Campher, Cineol und l-Campher (vgl. GRIMAL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 694; C. 1904. II. 224). Durch den Geruch noch: Menthol. — *Gouftöl* (aus



*Artemisia campestris* L. var. *odoratissima*,  $D^{15} = 0,8727$ ,  $\alpha_D = -16^\circ 20'$ . Nach längerem Stehen hatte sich das Öl im Gegensatz zum Scheihöl nicht wesentlich verändert,  $D^{15} = 0,8763$ ,  $\alpha_D = -16^\circ 24'$ , AZ. 0,94, VZ. 30,81, EZ. 29,87, AZ. 41,07, Gesamtalkohole 11,65%, gebundene Alkohole 8,21%, freie Alkohole 3,44%, l. in  $\frac{1}{2}$  Vol. 96%ig. A. Ähnliche Werte haben JEANCARD und SATIE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 478; C. 1904. I. 1518) beobachtet. Nachgewiesene Bestandteile: l- $\alpha$ -Pinen und Nopinen (?), ferner Geraniol. — *Pagodenkornöl*, unbekannter botanischer Herkunft, aus Annam stammend, im Geruch an Palmarosaöl, später an Cuminöl erinnernd,  $D^{20} = 0,9182$ ,  $\alpha_D = +58^\circ 40'$ ,  $n_D^{20} = 1,4870$ , SZ. 1,87, VZ. 11,20, EZ. 9,33, AZ. 130,67, Gesamtalkohol ( $C_{10}H_{18}O$ ) 39,83%, gebundene Alkohole 2,56%, l. in 2—4 Vol. 75%ig. A. Nachgewiesene Bestandteile: d-Limonen, Geraniol(?) und Cuminaldehyd. — *Rhododendronöl*, aus *Rh. ferrugineum*, in einer Ausbeute von 0,17% aus den jungen, fichtennadelartig riechenden Trieben,  $D^{15} = 0,840$ , SZ. 0, VZ. 63,47 (vgl. HAENSEL, C. 1906. II. 1495) erhalten. — *Pichurimbohnenöl*. Die geraspelten Samen von *Nectandra Puchury major* gaben 2,3% eines gelbgrünen Öls,  $D^{17} = 1,0396$ ,  $n_D^{18} = 1,5180$ ,  $\alpha_D = -4^\circ 54'$ , SZ. 2,8, VZ. 2,8, AZ. 33,47, l. in 3 Vol. 80%ig. A., 12 Vol. 70%ig. A., Gehalt an Phenolen 8%, darunter Isoeugenol; ferner Safrol und Cineol nachgewiesen. Das aus dem Dest.-Wasser gewonnene Öl hatte  $D^{15} = 1,0237$ ,  $\alpha_D = -9^\circ 28'$ , SZ. 9,33, VZ. 9,33. — *Ätherische Öle von Cistus Ladaniferus L. und Cistus Monspelienensis L.* Nach einer ausführlichen botanischen Studie (von A. CAMUS) werden über das durch Dest. erhaltene äth. Öl folgende Angaben gemacht:  $D^{20} = 0,9033$ ,  $\alpha_D^{17} = -12^\circ 10'$ ,  $n_D^{12,5} = 1,4800$ , SZ. 3,7, VZ. 22,37, l. in  $\frac{1}{2}$  Vol. 90%ig. A. Die mit PAe. extrahierten dest. Wässer ergeben ein Öl mit  $D^{17,5} = 0,9755$ ,  $\alpha_D = -2^\circ 40'$ , SZ. 18,67, VZ. 41,07. — *Chenopodiumsamenöl*, aus *Ch. ambrosioides* (Niederl. Indien), mit einer Ausbeute von 0,7% (außerdem 0,35% Wasseröl) gewonnen, hatte folgende Eigenschaften:  $D^{15} = 0,9763$ ,  $\alpha_D = \pm 0$ , SZ. 0,93, VZ. 7,47, l. in 2 Vol. 70%ig. A. Das Wasseröl hatte:  $D^{15} = 0,9843$ ,  $\alpha_D = \pm 0$ , SZ. 0,93, VZ. 13,98, trübe löslich. Nach Erfahrungen in Sumatra ist das äth. Öl als Heilmittel gegen *Ankylostomiasis* sehr wirksam. — *Äth. Öl aus Skimmia Laureola*, lorbeer- und poleyartig riechendes, hellgrünes Öl,  $D^{18} = 0,8931$ ,  $\alpha_D^{18} = +4^\circ 28'$ , VZ. 82,13, l. in 3 Vol. 90%ig. A. — *Zimmtöl* aus Annam,  $D^{15} = 1,051$ ,  $n_D^{27} = 1,690$ ,  $\alpha_D = -0^\circ 8'$ , SZ. 2,8, Aldehydgehalt: 95%, l. in 1 Vol. 70%ig. A., stechender riechend als das Ceylonzimmtöl. (Bulletin scientif. et industriel [4] 1. 1—38. April und 2. 1—37. Okt. 1920.) HESSE.

— — *Zwei indochinesische Öle.* *Pagodenkornöl* erinnert im Geruch an Geranium u. Bergamotte.  $D^{20} 0,920$ ,  $[\alpha]_D = +56^\circ 8'$ ,  $n_D^{20} = 1,4870$ , 1 Vol. in 4 Vol. 68%ig. A. l., Säuregehalt 0,37%, VZ. 13,25, entsprechend 4,63% Linalylacetat, AZ. 139,13, Gehalt an freiem Alkohol 38,20%. *Limonen* und *Geraniol* sind nachgewiesen. ROURE-BERTRAND (Bull. scientif. et ind. de ROURE-BERTRAND FILS [4] 1. 321) hat Cuminaldehyd festgestellt. — *Bruyère de l'Annam-Öl* erinnert an Cajepütöl.  $D^{20} 0,886$ ,  $[\alpha]_D = -0,6^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4772$ , 1 Vol. in 1 Vol. 87%ig. A. l., Säuregehalt 0,73%, EZ. 10,45, entsprechend 3,60% Ester, AZ. 50,21, Gehalt an freiem Alkohol 11,27%. Die Stammpflanze ist wahrscheinlich *Cathetus fasciculata* Lour. (La Parfumerie moderne 14. 151. Juli 1921. Lab. d. Parf. mod.) STEINHORST.

A. Gomeris und Ch. Vischniac, *Über das ätherische Öl der Veilchenwurzeln*. Aus Veilchenwurzeln (von *Viola odorata*), die einen wenig angenehmen, schalen, krautartigen Geruch besitzen, ist ein äth. Öl und ein Glucosid isoliert; ersteres enthält einen *Salicylsäureester*. Der Gehalt der Wurzeln an Glucosid ist ein äußerst geringer, durch das in den Wurzeln enthaltene Ferment tritt Spaltung unter geringer Änderung der optischen Drehung und B. eines starkriechenden äth. Öles ein. (Bull. scientif. et ind. de ROURE-BERTRAND FILS [4] 3. 1—8. April 1921.) STEINH.

Ch. Grond, *Santalaceen und Sandelholz*. Beschreibung der verschiedenen



*Santalaceen* und des *Sandelholzöles*. (La Parfumerie moderne 14. 196—97. September 1921.)

STEINHORST.

Y. Murayama und T. Itagaki, *Über das ätherische Öl von Nepeta japonica Maxim.* I. Das trockene Kraut der aus China stammenden Pflanze lieferte 1,8%, angenehm nach Pfefferminze riechendes Öl,  $D_{14} 0,9079$ , SZ. 1,4, VZ. 31,2, nach Acetylierung 51,7,  $\alpha_D = +11,8^\circ$ ,  $n_D^{18} = 1,474$ . Dest. bei 10 mm ergab aus 100 g Öl bei 63—75° 15 g,  $\alpha_D = +26,1^\circ$ , bei 75—80° 35 g,  $\alpha_D = +15,0^\circ$  u. bei 80—83° 43 g,  $\alpha_D = +7^\circ$ . Das Rohöl liefert 93% Semicarbazon,  $C_{11}H_{11}ON_3$ , F. (nach Umkrystallisieren aus A.) 185°,  $[\alpha]_D +3,0^\circ$  (10% in Eg.), aus dem das Keton als pfefferminzartig riechendes Öl,  $C_{10}H_{18}O$ , Kp. 204—206°, Kp.<sub>12</sub> 87—88°,  $D_{20} 0,8933$ ,  $[\alpha]_D = +35,60^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1,44962$ , regeneriert wurde. *Dibromid*, F. 79—80°,  $[\alpha]_D = -108,33^\circ$  (3,5% in  $CCl_4$ ). Bei Oxydation mit  $KMnO_4$  entstanden *Ozomenthylsäure* und  $\beta$  *Methyladipinsäure*, durch Red. mit Na in feuchtäth. Lsg. ein mentholartig riechendes Prod., F. 37°,  $[\alpha]_D = +18,65^\circ$ . Vff. schließen daraus, daß der Hauptbestandteil des Öles *d-Menthon*, der optische Antipode des *Mentha-Menthons*, sei, dem bei der Regeneration etwas Inversionsprod. beigemischt zu sein scheint. — Im Gegensatz zu dem einheitlichen Semicarbazon ist das Oximierungsprod. ein Gemisch isomerer *Oxime*, von denen eins inaktiv vom F. 80—82, eins rechtsdrehend vom F. 62—63° und eins rechtsdrehendes Öl ist. — Es wurde ferner in der I. Fraktion des Öles *d-Limonen* nachgewiesen. (Journ. Pharm. Soc. Japan. 1921. Nr. 476. 5—6. Oktober.)

SPIEGEL.

Kōtarō Shimo, *Über die Bestandteile des Phellodendron Amurense*. Rinde von Phellodendron Amurense aus den Provinzen Kii und Bikuzen enthielt neben 2,47, bzw. 3,75% Berberin u. einem neutralen, ungesättigten, in Ä. l. Öl Palmitinsäure, Linolsäure u. wenig Linolensäure, welche vermutlich in freiem Zustande vorhanden sind. — *Acetonberberin*,  $C_{30}H_{47}NO \cdot C_2H_5O$ , rotgelbe, tafelförmige Krystalle, F. 169 bis 171°. (The science reports of the Tōhoku imp. [I] 10. 331—38. Sept. 1921.) MANZ.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. v. Euler und Karl Myrbäck, *Zur Kenntnis der Trockenhefe*. Zur Best. der in Trockenhefen unter verschiedenen Verhältnissen vorhandenen Enzymmengen und Aktivatoren des Zymasesystems bestimmten Vff. den Gärungsverlauf durch unveränderte Trockenhefen und Dauerhefen bei Anwendung verschiedener Zuckerarten. Die Wrkg. der lufttrockenen, ca. 93% Trockensubstanz enthaltenden Ober- und Unterhefe wurde bei  $P_H = 4,5$  in einer Pufferlsg. mit 0,7%  $PO_4$  studiert. Es zeigte sich, daß die volumetrisch verfolgte Gärungszeit bei geringen Mengen Trockenhefe bedeutend langsamer zunimmt, als bei größeren Mengen. Die Beschleunigung bei den größeren Mengen erfolgt wahrscheinlich durch die in Lsg. gegangenen Aktivatoren. Wenn sich Hefe und Zucker im halben Volumen Lsg. befinden, ist die Gärungsgeschwindigkeit doppelt so groß. Auch mit der Zeit erfolgt eine Zunahme der Gärungsgeschwindigkeit. Durch Ausschütteln mit W. wird der trockenen Oberhefe nur sehr wenig Aktivator entzogen, auch nicht nach Vorbehandlung mit A. Die Auswaschung ließ sich vollständiger gestalten, wenn längere Zeit mit phosphathaltigem W. extrahiert wurde. Fügt man zu der ausgewaschenen Trockenhefe die Aktivatoren, welche durch Extraktion derselben Trockenhefe mit 2%ig. Phosphatlsg. bei 70—80° erhalten waren, so ergibt sich, daß man mit den 8 g Trockenhefe entsprechenden Aktivatoren das Maximum der Gärkraft von 1 g ausgewaschener Trockenhefe erzielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 28—40. 10/11. [15/8.] 1921. Stockholm, Biochem. Lab. d. Hochsch.) GUGGENHEIM.

G. Lo Priore, *Keimung von tricotylen Samen*. (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 53. 414; C. 1921. I. 475.) Tricotyle Samen findet man häufiger, als allgemein angenommen wird, und zwar findet man echte tricotyle, mit 3 gleichwertigen Keim-



blättern und hemitricotyle, bei denen ein Keimblatt der Länge nach gespalten ist. Die Keimungsbedingungen solcher Samen werden an Beispielen beschrieben, über ihre anatomischen Verhältnisse soll später berichtet werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 227—47. 1921.) GRIMME.

Alexander Oparin, *Das grüne Atmungspigment und seine Bedeutung bei der Oxydation der Eiweißkörper in den keimenden Samen des Helianthus annuus. Chlorogensäure* absorbiert in alkal. Lsg. pro Molekül 2 Atome Sauerstoff und geht dabei unter Verlust von 4 H in die Säure  $C_{55}H_{34}O_{10}$  über (analysiert als Ca-Salz,  $CaC_{55}H_{32}O_{10} \cdot 2H_2O$ ); der an sich langsam verlaufende Vorgang kann durch Zusatz einer kleinen Menge *Phenolase* aus den Samen der Sonnenblume fast um das 20-fache beschleunigt werden. Das entstehende „grüne Pigment“ ist ein energischer H-Acceptor. Es vermittelt die Oxydation von Aminosäuren, Polypeptiden, Pepton, Eiweiß unter Abspaltung von  $NH_3$ . Besonders rege erfolgt der Zerfall von Eiweiß bei gleichzeitiger Ggw. von proteolytischem Ferment. (Biochem. Ztschr. 124. 90—96. 21/11. [4/8.] 1921. Moskau, Botan. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Houillier, *Beobachtungen über die Atmung der Pflanzen und deren Einwirkung auf den Stand des Oberflächen- und des Grundwassers.* Vf. erörtert zusammenfassend den Zusammenhang zwischen Pflanzenwachstum und Wasserstand einer Gegend, findet eine Ursache für die Abnahme des Standes von Oberflächen- und Grundwasser in vermehrtem Anbau u. damit vermehrter Ausatmung von W. durch die Pflanzen u. bespricht Verss., die zur Aufklärung dieser Verhältnisse in der hydrologischen Anstalt zu Abbeville angestellt worden sind. (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 39. 97—109. September. [5/7.\*] 1921.) RÜHLE.

Sam F. Trelease, *Die Beziehung von Salzmengenverhältnissen und -konzentrationen zum Wachstum junger Weizenpflanzen in chloridhaltigen Lösungen.* Die Verss. des Vfs. über den Einfluß von KCl in Nährlsgg. bei vielen Variationen in der Einzelkonz. der Salze haben den erhofften Aufschluß über eine etwaige Bedeutung des Cl für den pflanzlichen Stoffwechsel nicht erbracht. (Philippine Journ. of Science 17. 527—603. 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 48. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

A. G. Mac Call und J. R. Haag, *Die Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration von Nährlösungen zum Wachstum und zur Chlorose von Weizenpflanzen.* Die  $[H^+]$  beeinflußt nicht nur das Wachstum, sondern auch die Chlorose der Weizenpflanzen, letztere besonders bei  $p_H$ -Werten von 4,02—7,0. Als Ursache wird Mangel an verwertbarem Fe oder ungeeignete Umwandlung des Fe vermutet. (Soil science 12. 69—77. 1921. Baltimore, Univ. of Maryland.) HAMBURGER.\*\*

J. J. van Loghem, *Veränderungen von Bakterien in bezug auf das Individuelle im Bakterienstamm betrachtet.* Im Bakterienstamm, dem Ergebnis einer fortgesetzten Teilung, liegt außer dem erblichen auch ein individueller Charakter, da jedes Bakterium als ein Teil des Mutterbakteriums aufzufassen ist. Demnach sind die an mehrzelligen Wesen gefundenen Ergebnisse der Erblichkeitslehre auf Bakterien nicht ohne weiteres anwendbar. In einer Nachschrift schlägt Vf. daher folgende Terminologie vor: *Adaptive Änderungen — regressive Änderungen*, letztere einzuteilen in *Atrophie* und *Degeneration*. (Nederl. Tijdschr. Geneesk. 65. II. 2981—87. 17/12. [September. Dezember] 1921. Amsterdam.) GROSZFELD.

Laurence F. Foster und Samuel B. Randall, *Eine Untersuchung über die Schwankungen der Wasserstoffionenkonzentration in Bouillonährböden.* In allen Bouillonarten wird durch die Autoklavierung die  $[H^+]$  vermehrt, am stärksten im alkal. ( $p_H = 7,8—9,0$ ), weniger im sauren Bereich ( $p_H = 5,0—6,2$ ), kaum merklich im neutralen Bereich ( $p_H = 6,6—7,4$ ). Die Änderung beträgt höchstens 0,4, meistens 0,2  $p_H$ . Ausnahmsweise kann auch eine Abnahme der  $[H^+]$  eintreten. Aus den



gleichen Substanzen hergestellte Bouillonarten zeigen nicht immer dasselbe Verh. Läßt man nach dem Autoklavieren die Proben bei Zimmertemp., im Eisschrank (10°) oder im Brutschrank (37°) 7 Tage lang stehen, so geht eine ähnliche Veränderung der [H] vor sich wie beim Autoklavieren. Setzt man die Proben 24 Stdn. lang einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre aus, so tritt überall starke Säuerung ein. Die Zunahme der [H] in CO<sub>2</sub>-freier Luft ist der in gewöhnlicher Luft gleichwertig. Die verschiedenen Glassorten sind ohne Einfluß. Ferner besteht auch keine Beziehung zu der etwaigen Zunahme der Aminosäuren durch hydrolytische Spaltungen (gemessen durch die Formoltitrationsmethode von KENDALL, DAY und WALKER). Die einzige mögliche Erklärung der Zunahme durch Autoklavieren oder durch längeren Stehen ist die Annahme einer Spaltung der COHN Gruppen der Eiweißmoleküle und einer dadurch hervorgerufenen erhöhten Bindungsfähigkeit für Basen. (Journ. of Bacteriol. 6. 143—60. 1921. Berkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 10. 123—24. Ref. PUTTER.) SPIEGEL.

Joanne L. Karrer und Robert W. Webb, *Titrationen für gewisse flüssige Nährböden*. Die Unterss. erstrecken sich auf Zuckerrübenabkochung, CZAPEKS Nährlg., Peptonnährlg., PFEFFERS u. RICHARDS Nährlg. (Ann. of the Missouri Bot. Garden 7. 299—305. 1920; Ber. ges. Physiol. 10. 46. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

Georg Joachimoglu, *Vergleichende Untersuchungen über die antiseptische Wirkung einiger Chloride des Methans, Äthans und Äthylens*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 120. 203; C. 1921. III. 1212.) Die antiseptische Wirksamkeit auf Vibrio METSCHNIKOFF war, verglichen mit CHCl<sub>3</sub> = 1, für CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,4; CCl<sub>4</sub> 10,2; CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>Cl 1,0; CH<sub>3</sub>·CHCl<sub>2</sub> 2,7; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 1,3; C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 72; C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 2057; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5,3; C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 8,6; C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 157,5. — Die Reihenfolge stimmt nicht mit der der hämolytischen oder narkotischen Wrkg. — Am stärksten antiseptisch ist Hexachloräthan, am schwächsten Dichlormethan. (Biochem. Ztschr. 124. 130—36. 21/11. [10/8.] 1921. Berlin, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

Ulrich Friedemann, *Über das d'Herellephänomen*. Zusammenfassende Übersicht über die bisher beobachteten Tatsachen und Erklärungsverss. (Naturwissenschaften 9. 1010—14. 16/12. 1921. Berlin.) SPIEGEL.

H. Braun und A. Gersbach, *Zur Biologie der Colitisbacillen. Ein Beitrag zur Wirkungsweise der Desinfektionsmittel und des Hungers auf Bakterien*. Unter abnormen Ernährungsbedingungen (unter Zusatz von Carbonsäure oder in nährstoffarmem Medium) gezüchtet, weist ein Colitisstamm morphologische Veränderungen auf, wie sie unter denselben Bedingungen auch bei Proteus-, Typhus- und Paratyphusbacillen festgestellt wurden. Gegen Carbonsäure und HgCl<sub>2</sub> zeigten die veränderten Kulturformen im Hemmungs- und Abtötungsverss. gleiches Verh. wie der n. Stamm, gegen Methylenblau war der Carbolstamm von größerer Widerstandsfähigkeit. Unterschiede im Infektions- u. Toxizitätsverss. (Maus) bestehen nicht. Auch antigenetische Veränderungen bzgl. der Agglutination ließen sich hier im Gegensatz zu dem Verh. der anderen genannten Arten nicht feststellen. Dieser Unterschied wird in Zusammenhang mit dem Fehlen eines Geißelapp. beim Colitisbacillus gebracht. — Die mit Carbonsäurezusatz gewachsenen Colitisbacillen zeigen bzgl. Färbbarkeit u. Widerstandsfähigkeit gegenüber Methylenblau Ähnlichkeit mit Sporen (größere Plasmadichtigkeit und Membranverdickung). Die morphologischen Veränderungen unter Einfluß der Carbonsäure sind nicht als Degenerations- u. Involutionerscheinungen, sondern als zweckmäßige Abwehrkk. zu betrachten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 247—66. 7/12. [13/7.] 1921. Frankfurt a. M., Hyg. Univ.-Inst.) SPIEGEL.

Charles Schweizer, *Aus Kirschmaische gewonnene Hefen der Gattung Saccharomyces*. Kirschbranntwein wird im allgemeinen durch freiwillige Gärung der Maische u. Abtreiben der vergorenen Maische gewonnen. Verwendung von Rein-



kulturen ist noch sehr wenig in Gebrauch. Vf. hat deshalb in Kirschmaische nach Hefen gesucht, die sich besonders zur Darst. von *Kirschwasser* mit Reinkulturen eignen. Die sieben neu dargestellten Hefen wurden in 2 Gruppen geteilt, deren erste die Hefen (4) enthält, die Dextrose, Saccharose u. Maltose vergären, nicht aber Lactose, u. deren zweite Hefen (3) zeigt, die Dextrose u. Saccharose, nicht aber Maltose u. Lactose vergären. Zur ersten Gruppe gehören 2 Hefen der Art *S. cerevisiae* (*S. cerasi* I. u. II. nov. spec.), eine als *S. Carlsbergensis* var. *cerasi*, die mit der Art *S. Carlsbergensis* Ähnlichkeit hat, bezeichnete Hefe u. eine keiner dieser beiden Arten ähnliche Hefe, die Vf. als *S. Chodati* nov. spec. bezeichnet. Die zweite Gruppe enthält 3 Hefen, von denen die eine, *S. Zopfi* Artari bereits bekannt ist, während die beiden anderen neu zu sein scheinen; Vf. hat sie als *Saccharomyces Guilliermondii* nov. spec. u. als *S. Fischlinii* nov. spec. bezeichnet. Die Unters. u. nähere Kennzeichnung der 7 Hefen wird eingehend beschrieben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 12. 289—301. 1921. Lab. d. Eidg. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

H. Kufferath und Marc H. van Laer, *Untersuchungen über die Hefen des Lambic. Ihre chemische Wirkung auf die Nährböden.* Die Heferasen, die die Gärung des *Lambic* beeinflussen, sind zahlreich; sie unterscheiden sich leicht durch die Attenuation u. die Säuerung, die sie verursachen, u. entsprechen etwa den Hefearten vom Typ *Raz* bis Typ *Logos*. Bemerkenswert sind besonders diejenigen Heferasen des *Lambic*, die stärkere Attenuationen als die Hefe *Logos* geben, u. in Ggw. von Luft beträchtliche Mengen flüchtiger Säuren. Gewisse Rassen erzeugen Äther, die auffällig an den Geruch alten *Lambics* erinnern; diese Rassen bilden einen Typ für sich; sie erinnern an die *Brettanomyces* von CLAUSZEN (Journ. Inst. Brewing 10. 308), weshalb Vf. vorschlagen, sie *Br. Bruxellensis* (Rasse 102, 103, 139) u. *Br. Lambicus* (Rasse 104 u. 140) zu nennen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 270—76. Oktober. [29/7.] 1921.) RÜHLE.

H. Raebiger und E. Wiegert, *Der Paratyphus der Honigbiene. (Erster Fall in Deutschland.)* Vf. beschreiben die Erkrankung eines Bienenvolkes. Als Erreger wurde *Paratyphus alvei* „*Bahr*“ festgestellt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 649—60. 17/12. 1921. Halle a. S., Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Sachsen.) BORINSKI.

Max H. Kuczynski, *Die Kultur des Fleckfiebertivirus außerhalb des Körpers.* Es wurde versucht, zum Zwecke der Viruskultur das virulente Gewebe selbst zu züchten. Das Kulturverf., zu welchem die Milz von Meerschweinchen verwendet wurde, wird beschrieben. Die Verss. bestätigen, daß die *Rickettsia prowazeki* der Erreger des Fleckfiebers ist. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1489—93. 19/12. 1921. Berlin, Pathol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

J. Walker Hall und G. E. Tilsley, *Einfluß des Nährbodens auf die Agglutination von Meningokokken.* Veränderungen im Nährboden der Meningokokken führen zu einer Veränderung der Agglutinabilität u. der agglutinogenen Eigenschaften der Stämme. Auf einem Erdnußnährboden war beides gesteigert. (Lancet 201. 494—95. 1921. Bristol, Univ.) SELIGMANN.\*\*

Angelo Manaresi, *Eichenrost auf Kastanien.* Vf. konnte bei einem Bestande von ca. 20000 Bäumen auf ca. 100 einwandfrei Befall mit Eichenrost, *Oidium quercinum*, feststellen. Der Befall macht sich vor allem in den obersten Knospen bemerkbar. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 289—92. [Sept.] 1921. Bologna, Landw. Hochschule.) GRIMME.

Hans Gellinger, *Experimentelle Beiträge zur Mikrobiologie der Getreidemehle.* 1. Mitteilung. *Über coliartige Mehlbakterien* (Fortsetzung, vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 12. 105; C. 1921. III. 793). *Über die Virulenz gelbwachsender, Gelatine peptonisierender, Getreidemehle besiedelnder Kurzstäbchen in Reinkultur*



gegenüber Meerschweinchen und weißen Mäusen. *Differentialdiagnostisches betr. die „gelben Mehlcoli“ einerseits, Bact. herbicola Burri und Düggele andererseits. Beschreibung von Variabilitäterscheinungen beim „gelben Mehlcoli“-Stamm „g“.* Über das Eigenartige der Autopsiefunde an Infektion mit „gelben Mehlcoli“ gestorbener Meerschweinchen. Es werden die Ergebnisse der bakteriologischen Unters. der coliartigen Mehlbakterien im einzelnen gegeben u. erörtert. Die aus Darimehl stammenden gelben Mehlcoli führen in Reinkultur bei Meerschweinchen und weißen Mäusen zu septikämischen Vorgängen mit tödlichem Ausgange. (Mitt. Lebensmittel-unters. u. Hyg. 12. 231—62. 1921. Lab. d. Eidg. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

G. J. Hnoker, *Mikroskopische Untersuchung der Bakterien in Käse*. Die bisher hierbei angewandten Verf. geben wohl ein Bild über die Arten der vorkommenden Bakterien, nicht aber über ihre gegenseitigen Mengenverhältnisse im Käse. Vf. erörtert eingehend nach Grundjagen u. Ausführung ein Verf. zur unmittelbaren Zählung der zu einer bestimmten Art gehörenden Bakterien in nach der üblichen Art hergestellten Schnitten durch die Käsemasse. Zugleich können auch die verschiedenen vorkommenden Arten Bakterien festgestellt werden, so daß dieses Verf. einen zutreffenden Einblick in die Vorgänge u. Verhältnisse während der Käse-reifung geben. Nach dem Kulturverf. (Plattenverf.) werden nicht so hohe u. nicht so einwandfreie Werte für die Zahl der einzelnen Bakterien einer Art gefunden wie nach dem mikroskopischen Verf., infolge der auslesenden Wrkg. des dabei jeweils verwendeten Nährbodens u. der Schwierigkeiten, die Bakterien aus der Käsemasse zu isolieren. Es empfiehlt sich, das Kulturverf. mit dem Verf. des Vfs. zu vereinigen. (Journ. Agricult. Research 22. 93—100. 8/10. 1921. New York, Agric. Exp. St.) RÜHLE.

### 3. Tierchemie.

Ernst Seitz, *Über die Bedeutung der Säurebildung durch Bakterien für einige Probleme der physiologischen Chemie*. Wie man Bakterien durch die Säurebildung in zuckerhaltigen Medien erkennt, soll man umgekehrt durch Impfung mit bekannten Stämmen verschiedene Kohlenhydrate an der Säurebildung erkennen. Beimpft man sterilisierte Molke mit Typhusbacillen, so erhält man Säurewerte, die nur aus einem zweiten, neben dem Milchzucker in der Milch vorhandenen kohlenhydratartigen Körper stammen können. Nach den Verss. mit Bakterien glaubt Vf. auf Traubenzucker in 0,01%ig. Konz. schließen zu dürfen. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 66—72. 14/10. [3/8.] 1921. Frankfurt a. M., Chirurg. Univ.-Klinik.) SCHMIDT.

Sigmund Fränkel, *Über Lipoide*. XVIII. Mitteilung. Oskar Gilbert, *Über die Darstellung von Phosphorsulfatiden aus Gehirn*. (XVII. vgl. FRÄNKEL und KAFKA, Biochem. Ztschr. 101. 159; C. 1920. I. 538.) Das nach Behandlung der aus den h. alkoh. Auszügen von im FRÄNKELschen Vakuumapp. getrocknetem Menschengehirn abgedehnten „weißen Substanz“ mit Ä. neuerdings durch Ä. extrahierte „Protagon“, durch Auspressen von den letzten Resten Ä. befreit und völlig trocken, wurde in sd.  $\text{CH}_3(\text{OH})$  gel. und mit methylalkoh.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. versetzt, so lange noch ein Nd. in der schwach sd. Fl. entstand, der Nd. nach Erkalten abfiltriert, mit W. gründlich gewaschen, nach Suspension in W. mit  $\text{CO}_2$  behandelt, nach Abpressen mit W., dann mit k. Ä. gewaschen, mit sd. Ä. behandelt. Die hinterbleibenden Ba-Salze lassen sich durch Bzl. in einen l. und einen unl. Anteil trennen. Der unl. hat F. 278°, der aus der Lsg. durch Ä. gefällte zeigte Bräunung bei 198° und Zers. bei 215°, war nur zum Teil l. in PAe. Das l. Salz, durch absol. Ä. gefällt, nach Behandlung mit Ä. in reinstem Bzl. gel. und wieder mit absol. Ä. gefällt, F. 228 (nach Bräunung bei 220°) wird als *hirnsaures Ba* beschrieben. (Aus der benzolisch-alkoh. Mutterlauge krystallisierte eine weiße



Substanz vom F. 194°, Orcinrk. negativ.)  $\text{Ba}_2\text{C}_{98}\text{H}_{187}\text{O}_{18}\text{N}_3\text{SP}$ , liefert bei Behandlung mit 4%ig. HCl in der Kälte die freie *Hirnsäure*,  $\text{C}_{98}\text{H}_{187}\text{O}_{18}\text{N}_3\text{S}$ , kristallinisch aus Chlf.-Lsg., Bräunung 150°, F. 153°, l. in Bzl., unl. in Aceton. Bei der Hydrolyse wurden *Cerebronsäure* und *Aminoäthylalkohol* erhalten. (Biochem. Ztschr. 124. 206—15. 21/11. [22/7.] 1921. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SP.

**Sigmund Fränkel**, *Über Lipoide*. XIX. Mitteilung. **Sigmund Fränkel** und **Artur Kász**, *Über ein Lecithin aus Menschenhirn*. (XVIII. vgl. FRÄNKEL und GILBERT, Biochem. Ztschr. 124. 206; vorst. Ref.) Das von LINNERT (Biochem. Ztschr. 24. 268; C. 1910. I. 1731) gewonnene *Sahidin* konnte durch weitere Reinigung mittels Toluols und absol. A. in ein Lecithin  $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{NP}$  übergeführt werden, das bei der Hydrolyse Glycerinphosphorsäure, Cholin, Stearinsäure und eine ungesättigte Säure, wahrscheinlich Ölsäure, lieferte. Die *CdCl<sub>2</sub>-Verb.* hat F. 184° unter Bräunung,  $[\alpha]_D^{13} = +29,08^\circ$  (in Toluol, c = 0,6362), die *Pt-Verb.*, rotbraun, unl. in W. u. A., ll. in Ä., Bzl. u. Toluol, Bräunung bei 125°, F. 136° (Zers.),  $[\alpha]_D^{13} = +27,8^\circ$  (in Toluol, c = 1,9818). Die bei der Spaltung erhaltene *Glycerinphosphorsäure* ist rechtsdrehend,  $[\alpha]_D^{13}$  des Ba-Salzes = +2,69° (in W., c = 3,7225). (Biochem. Ztschr. 124. 216—24. 21/11. [19/7.] 1921. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SPIEGEL.

**Ubaldo Sammartino**, *Über die Chemie der Lunge*. I. Mitteilung. In den *Lipoiden* des Lungengewebes vom Rinde fanden sich größere Mengen von freiem *Cholesterin*, *Cholesterinestern*, *Glycerinpalmitat*, *Lecithin* und *Kephalin*, ferner eine sehr reiche Menge von *Cerebrosiden* und *Phosphorsulfatiden*. (Biochem. Ztschr. 124. 234—43. 21/11. [4/8.] 1911. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.) SPIEGEL.

**D. B. Dill**, *Eine chemische Untersuchung verschiedener Fische von der Küste des Stillen Ozeans*. Um den Wert der Fische als Nahrungsmittel und die jahreszeitlichen Schwankungen zu ermitteln, hat Vf. von *Scomber japonicus*, *Germo alalunga*, *Thunnus thynnus*, *Germo macropterus*, *Gymnosarda pelamis* und *Sarda chilensis* den Gehalt an W., die mit Ä. extrahierbaren Stoffe, den Aschegehalt, Gesamt-N und die Menge der Proteine bestimmt. Zwischen den einzelnen Arten finden sich Schwankungen, die häufig wohl nur als zufällige zu bezeichnen sind. (Journ. Biol. Chem. 48. 73—82. Sept. [5/7.] 1921. San Diego, Food Research Lab.) SCHMIDT.

**D. B. Dill**, *Eine chemische Untersuchung der kalifornischen Sardine (Sardinia caerulea)*. Da die wohl nur durch Zufälle bedingten Schwankungen bei der Untersuchung verschiedener Fischarten (vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 73; vorst. Ref.) keine Schlußfolgerungen erlauben, hat Vf. die Zus. von *Sardinia caerulea*, die an der kalifornischen Küste in 4 verschiedenen Größen vorkommt, untersucht. Im allgemeinen enthalten die größeren Formen mehr Fett als die kleineren und haben ihr Maximum des Fettgehalts im Winter, die letzteren dagegen im Sommer, so daß die Temp. des Meerwassers hierfür nicht die Ursache zu sein scheint. Die Zus. der Individuen in den verschiedenen Formen ist sehr schwankend. Das Wachstum der Geschlechtsorgane hat keinen Einfluß auf das Fettgewebe. (Journ. Biol. Chem. 48. 93—103. Sept. [5/7.] 1921. San Diego, Pacific Coast Fish Investigation Food Research Lab.) SCHMIDT.

#### 4. Tierphysiologie.

**Henri Roger** und **Léon Binet**, *Der Gehalt an Lipasen im Pankreas- und Darmsaft. Der Einfluß der Galle*. In Übereinstimmung mit FROUIN, TERROINE, KALABOUKOFF und ROCHAIX haben Vff. gefunden, daß das lipolytische Vermögen von Pankreas- und Duodenalsaft durch Galle erheblich verstärkt wird. Der Duodenalsaft nüchternen Hunde enthält keine Lipasen. Geprüft wurde nach dem Verf. von CARNOT und MAUBAN, indem auf fetthaltige Agarplatten Saft aufgetropft wird u. die freien Fettsäuren mit Cu-Acetat nachgewiesen werden. (C. r. soc. de biologie 85. 648—49. 15/10.\* 1921. Paris.) SCHMIDT.



**Alexis Carrel und Albert H. Ebeling**, *Die Vermehrung der Fibroblasten im Glase*. Vff. kommen zu folgenden Ergebnissen: 1. Unter den Bedingungen des Experiments, namentlich der Exaktheit der Methode ist eine zeitweise Vermehrung der Fibroblasten im Plasma erwachsener Versuchstiere nicht auf das Serum zurückzuführen, vielmehr wahrscheinlich auf die Anwesenheit embryonischer Säfte in den Geweben. — 2. Die unbegrenzte Vermehrung der Fibroblasten in einem aus erwachsenen und embryonischen Säften zusammengesetzten Plasma hängt ausschließlich von den in den embryonischen Säften vorhandenen Substanzen ab. — 3. Es besteht ein bestimmtes Verhältnis zwischen Wachstum und Konz. des embryonischen Saftes. (Journ. exp. Med. 34. 317—37. 1/10. [14/4.] 1921. ROCKEFELLER Inst. for med. Research.)

RAWITZ.

**Karl Thomas**, *Das Minimumgesetz in der Ernährungslehre*. Antrittsrede über die Bedeutung des Minimumgesetzes von LIEBIG in der Ernährungslehre, den biologischen Wert verschiedener Eiweißkörper, die Bedeutung der Ergänzungsnährstoffe und den Wert der Milch, die alle Bausteine enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 601—6. 6/12. [21/11.] 1921. Leipzig.)

JUNG.

**Gladys Annie Hartwell**, *Eiweißübermaß und Milchsekretion*. (Biochemical Journ. 15. 563—74. [17/6.] 1921. London-Kensington, KINGS Coll. for Women. — C. 1922. I. 59.)

SPIEGEL.

**Rosa Sacchi**, *Beziehungen zwischen der Erntezeit von Maulbeerblättern und der Seidenproduktion der Seidenraupen*. Die Verss. ergaben, daß in der Dämmerung geerntete Blätter ein besseres Cocon und feineren Faden ergeben als am Tage gesammelte, da der Nährstoffgehalt höher ist infolge Aufstapelung von Zucker, Stärke, Dextrin, Fett und Proteinen. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 316—25. [Febr.] 1921. Perugia, Landw. Hochschule.)

GRIMME.

**A.-D. Walter und G. de Decker**, *CO<sub>2</sub>-Abgabe beim Schwimmen*. Luftentnahme erst nach Abschluß des Schwimmens, nicht während der Muskelarbeit! Wie bekannt, ist die Lungenventilation u. die Steigerung des Verbrauchs beim Schwimmen mit am größten von allen Sportleistungen. In Ruhe 4 cem CO<sub>2</sub>, nach 50—100 m in 30—80 Sekunden bis 100 cem CO<sub>2</sub>! (C. r. soc. de biologie 85. 902—3. 19/11.\* 1921.)

MÜLLER.

**E. Schulmann und L. Justin-Besançon**, *Untersuchung eines Reduktionskoeffizienten des Organismus, gemessen an der Ausscheidung von Methylenblau*. Die Schwankungen mit der Diät. Vff. injizierten Patienten 1 cem 5%ig. Methylenblaulsg. und bestimmten die im Urin ausgeschiedenen Mengen Farbstoff und Chromogen. — Bei gesunden Individuen, die mit gemischter Kost ernährt werden, geht die Kurve der Farbstoffausscheidung parallel der Kurve der Farbstoffreduktion. Kohlenhydratreiche Ernährung verlängert die Zeit der Ausscheidung und die der Oxydation, N-reiche vermindert sie. Cl-reiche Nahrung vermindert das Oxydationsvermögen der Niere. (C. r. soc. de biologie 85. 774—76. 29/10.\* 1921. Paris, Lab. de pathol. exp. et comp.; Hôp. Tenon.)

SCHMIDT.

**A. P. Briggs und Philip A. Shaffer**, *Die Ausscheidung von Aceton durch die Lungen*. Vff. bestimmten bei 37° und 750 mm Hg den Verteilungskoeffizienten von Aceton zu 334 für W.:Luft, zu 337 für Blutserum:Luft. Injiziert man Hunden 25 cem 50%ig. Acetonlsg. intraperitoneal oder 75 cem 14,5%ig. intravenös, so findet man, daß die Konz. des Acetons im Urin, Gesamtblut u. Blutplasma gleich groß ist und der Verteilungskoeffizient Blut:Alveolarluft = 333. — Bei gesunden fastenden Individuen u. bei Diabetikern ist der Verteilungskoeffizient des Acetons durchschnittlich 355 für Blut:Alveolarluft. Damit bestätigen Vff. die Beobachtungen WIDMARKS (Biochemical Journ. 14. 379; C. 1920. III. 563) und kommen zu dem Schluß, daß die Ausscheidung des Acetons durch Lunge u. Nieren durch



physikalische Diffusion erfolgt. (Journ. Biol. Chem. 48. 413—28. Okt. [18/7.] 1921. St. Louis, Washington Univ. Med. School.) SCHMIDT.

Ugo Lombroso, *Über den Fettstoffwechsel. II. Mitteilung. Über das Verhalten des Fettes und der Lipoide in der überlebenden Leber von Hunden nach Pankreasextirpation.* Nach Pankreasextirpation bei Hunden stellt Vf. Fettanhäufungen in der Leber fest. Diese Vermehrung des Fettes bezieht sich nicht auf die Fettsäuren der Phosphatide, sondern ausschließlich auf die der Glyceride. Das Blut der untersuchten Tiere zeigte keinen vermehrten Fettgehalt. Der Fettgehalt der überlebenden Leber und des Blutes ändert sich im Durchströmungsvers. nicht. (Ann. di clin. med. 11. 109—16. 1921. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 60—61. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.

Charles W. Greene, *Kohlenhydratgehalt der Gewebe des Königslachses während der Laichwanderung.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 48. 59; C. 1922. I. 302.) Muskelglucose, wahrscheinlich als Glykogen, ist während der Periode der Nahrungsaufnahme in geringer Menge vorhanden, fällt am Beginn der Wanderzeit auf eine Spur und verschwindet gänzlich in ihrem Verlaufe. In Leber und Ovarien findet sich stets Glykogen, wenn auch in geringer Menge, in der Leber nie über 0,7% des frischen Organs; wenn der Gehalt daran am höchsten ist, findet sich stets eine erhebliche Menge Fett. In den Ovarien ist der Glykogengehalt sehr konstant, durchschnittlich 0,096%. (Journ. Biol. Chem. 48. 429—36. Oktober [10/S.] 1921. Columbia, Univ. of Missouri.) SPIEGEL.

Erich Schempp, *Über das Verhalten einiger cyclischer Verbindungen im menschlichen und tierischen Organismus.* Phenylelessigsäure wird nach oraler Verabreichung von der Katze als Phenacetursäure,  $C_{10}H_{11}O_2N$  ausgeschieden, von welcher 45% der berechneten Menge isoliert werden konnten. Im Organismus des Huhnes wird die Phenylelessigsäure in Phenylacetornithursäure verwandelt (vgl. TOTANI, Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 75; C. 1918. II. 1319). Im Gegensatz zu TOTANI wurde aber der F. der mit Essigester und Ä. aus den Exkrementen isolierten Phenylacetylornithursäure zu 150° und in alkohol. Lsg. eine schwache Linksdrehung  $[\alpha]_D = -1,5$  bis  $-0,5^\circ$  — gefunden. *o*-Nitrophenylelessigsäure wurde vom Hunde und vom Menschen zum großen Teil, 57—75%, unverändert im Harn ausgeschieden. Von *p*-Nitrophenylelessigsäure konnten aus dem Hundeharn 19%, aus dem Menschenharn 31% unverändert isoliert werden. Phenyl- $\alpha$ -bromessigsäure wird vom Hund und vom Menschen in Mandelsäure verwandelt, doch findet diese Umwandlung schon in vitro bei der Darst. des Na-Salzes statt. Von der Thiophensäure wurden im Hundeharn 28%, im Harn des Menschen 71% der eingegebenen Menge als Thiophenursäure gewonnen. Brenzschleimsäure wird vom Menschen zu 71% als Pyromykursäure F. 165° (vgl. JAFFE und COHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2311) ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 41—47. 10/11. [31/8.] 1921. Tübingen, Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Salvatore La Mendola, *Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Ausscheidung des Kreatinins und des Muskelkreatins.* Von dem beim Hungern aus den Muskeln verschwindenden Kreatin scheint die Hauptmenge (61—90%) durch den Harn eliminiert zu werden. (Ann. di clin. med. 11. 133—52. 1921. Palermo, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 62—63. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

Ernst Pohle, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Aufnahme und Ausscheidung saurer und basischer organischer Farbstoffe im Warmblüterorganismus.* Die Aufnahme bzw. Ausscheidung saurer und basischer organischer Farbsalze (Eriocyamin, Cyanol; Methylenblau) ist abhängig von der an den in Betracht kommenden Grenzflächen herrschenden H<sup>+</sup>-Konz.; die Prozesse werden durch gleichsinnige Säure- bzw. Alkaligaben gefördert, bei entgegengesetzter Rk. ge-



hemmt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1464—65. 1/12. 1921. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol. d. Univ.; Wiesbaden, Städt. Krankenh.) BORINSKI.

Bruno Bloch, *Zur Kritik der Dopatheorie*. Entgegen der Ansicht von HEUDORFER (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 134. 339; C. 1921. III. 970) hält Vf. seine Auffassung über das Wesen des Pigmentbildungsprozesses aufrecht. Durch die Dopark. ist der Nachweis geführt, daß im Protoplasma der pigmentbildenden Zellen der höheren Tierklassen ein Agens vorhanden ist, das aus einer farblosen Muttersubstanz, die vielleicht mit dem Dioxyphenylalanin verwandt oder identisch ist, durch Oxydation u. Kondensation das Pigment zu bilden vermag. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 136. 231—44. 7/11. 1921. Zürich, Dermatolog. Klin.) BORINSKI.

Harry Koenigsfeld, *Stoffwechsel- und Blutuntersuchungen bei Bestrahlung mit künstlicher Höhen Sonne*. An den Bestrahlungstagen Steigerung des Gesamtstoffwechsels, besonders der n-Ausscheidung, in der Nachperiode erhöhter Ansatz. Kein Einfluß auf Erythrocyten und Hämoglobin, etwaige Leukocytose wohl auf gleiche Stufe wie die Verdauungsleukocytose zu stellen, Verschiebung im Blutbild nicht dauernd. Blutdruck direkt nach Bestrahlung manchmal leicht gesteigert, meist (2—8 mm) herabgesetzt. Aftertemp. fast regelmäßig um 0,1—0,9° herabgesetzt; Puls langsamer, voller und kräftiger. (Ztschr. f. klin. Med. 91. 159—89. 1921. Freiburg i. Br., Med. Univ.-Poliklin.; Ber. ges. Physiol. 10. 62. Ref. GROLL.) SP.

M. Ide, *Über die Berechnung toxischer Dosen*. Am Beispiel des *Chlf.* zeigt Vf., daß ein Tier das Mehrfache der dosis letalis ohne Schaden aufnehmen kann, sobald das betreffende Gift von einem nicht lebenswichtigen Gewebe, z. B. dem Fettgewebe, gespeichert wird. Für das wirksame Prinzip der *Digitalisdroge* hat das Muskelgewebe eine besondere Affinität. (C. r. soc. de biologie 85. 669—70. 15/10. [30/7.\*] 1921. Belgien.) SCHMIDT.

A. van den Eckhout, *Wirkung des Arseniks auf die Knochenentwicklung*. Füttert man Kaninchen längere Zeit mit kleineren Dosen (1—2 mg pro die)  $As_2O_3$ , so wird die allgemeine Körperentw. gesunder Tiere wenig beeinflusst, die Knochenentw. in der Zeit aber dadurch gekennzeichnet, daß sie schneller verläuft und daß die Haversschen Systeme weniger zahlreich, aber kräftiger ausgebildet und größer sind. Die Knochen sind kompakter, schwerer und widerstandsfähiger. (C. r. soc. de biologie 85. 740—41. 22/10. [8/10.\*] 1921. Cureghem, Ecole de méd. vétér. de l'Etat.) SCHMIDT.

L. Stoltenberg, *Der Einfluß subcutaner Salzinjektionen auf den Chlor- und Stickstoffspiegel des Säuglings und seine Temperatur*. Vf. konnte zumeist keine oder nur geringe Abweichungen von der Norm feststellen, wenn die Lsgg. mit frisch destilliertem W. hergestellt wurden. Mit abgetöteten Bakterien angereichertes W. bringt leichte Erhöhungen der Temp. hervor, und Vf. nimmt an, daß Bakterien die Hauptschuld an dem vielfach beobachteten Fieber nach subcutanen Salzinjektionen tragen. (Ztschr. f. Kinderheilk. 30. 194—204. 1921. Charlottenburg, Kaiserin AUGUSTE VIKTORIA-Haus; Ber. ges. Physiol. 10. 79. Ref. ARON.) SP.

Léon Blum, E. Aubel und R. Hausknecht, *Diuretische Wirkung der Kalksalze. Mechanismus dieser Wirkung*. Beim Ödematösen ist jede Wasserzurückhaltung begleitet von Na-Retention und jeder Wasserverlust von Na-Verlust. Für K u. Cl besteht keine derartige direkte Beziehung. Die Ca-Salze wirken diuretisch durch Na-Entfernung. Umgekehrt erzeugt Na-Zufuhr eine gesteigerte Ca Ausfuhr. — So kann man starken Hydrops durch Ca-Gaben beseitigen. K wird nach Ca-Eingabe retiniert, erst bei großen Dosen ausgeschwemmt. (C. r. soc. de biologie 85. 950—52. 19/11. [8/11.\*] 1921. Straßburg, Med. Klinik.) MÜLLER.

Mario A. Mancini, *Vergleichendes Studium der physiologischen Wirkung von 1,3-Dijod-2-oxypropan (Jotion Bayer) und seinem Isomeren 1,2-Dijod-3-oxypropan*. Das 1,2-Dijod-3-oxypropan spaltet an der Luft sehr leicht Jod ab. Am beständigsten



sind Lsgg. im Mandelöl. Einige Kryställchen rufen, in den Conjunktivalsack von *Rana esculenta* eingeführt, sofort eine Reizung hervor, später Hyperämie, Absonderung eines gelblichen Sekrets. Die Cornea erscheint opak. Diese Erscheinungen treten nicht auf bei Applikation von anderen festen, jodabspaltenden Verbb. wie *Jodoform* und elementarem *J*. Sie sind daher dem *Allylkohol* zuzuschreiben, der durch Abspaltung von *J* entsteht. Nach Einführung einiger Kryställchen in den dorsalen Lymphsack des Frosches beobachtet man nach 20 Min. eine allmähliche fortschreitende Lähmung, die nach etwa 50 Min. plötzlich durch tetanische Krämpfe unterbrochen, schließlich zum Tode führt. Weder *Allylkohol* und *Acrolein*, noch Jod erzeugen ein ähnliches Krankheitsbild, so daß es der Wrkg. des 1,2-Dijodpropylalkohols zugeschrieben werden muß. — *Jotion* macht unter denselben Versuchsbedingungen nur Lähmung, die ohne irgend welche Reizerscheinungen zum Tode führt. — Auf junge Kaninchen wirken beide Jodpräparate gleichsinnig. Sie wurden in 5%ig. Mandelöllsgg. subcutan injiziert und zwar täglich in steigenden Dosen 0,05—0,4 g. Die Versuchsdauer betrug 13 Tage, die insgesamt verabfolgte Menge 1,25 g. Die Behandlung hat zur Folge: 1. Verminderung des Appetits. — 2. Gewichtsabnahme. An den Injektionsstellen treten schmerzlose Indurationen auf. Somnolenz wurde nicht beobachtet. Die Ausscheidung des *J* erfolgt durch die Nieren und zwar ausschließlich in ionisiertem Zustand. Sie ist beim 1,2-Dijodpropylalkohol stärker als bei dem Isomeren. Am 14. Versuchstage wurden die Tiere getötet. Im subcutanen Bindegewebe fanden sich ziemlich harte, knotige Massen von Erbsen- bis Haselnußgröße vom Aussehen neugebildeten Fettgewebes. An einigen Stellen wurde eine weißliche, durch winzige Fetttropfchen getrübe Fl. gefunden. Die neugebildeten Fettmassen im subcutanen Bindegewebe, aus der Nierengegend und der Bauchhöhle waren jodhaltig, die von mit *Jotion* behandelten Tieren stammenden Proben stärker als die von mit dem Isomeren behandelten. Eine praktische, therapeutische Anwendung des letzteren empfiehlt Vf. nicht. (Arch. Pharmacologia experim. 30. 161—72. 1/12. 1920. Florenz, Univ.) OHLE.

Max Bürger, Über die Wirkung der intravenösen Injektion hypertotonischer Lösungen verschiedener Zuckerarten auf den respiratorischen Gaswechsel des Hundes. Um die Genauigkeit der ZUNTZ-GEPPERTSchen Methode nochmals im Vergleich zu Kastenverss. zu prüfen, wurde ein Selbstvers. gemacht. Ergebnis:

	nach ZUNTZ-GEPPERT	8 Stdn. Kasten
Respiratorischer Quotient (R. Q.) . . . . .	0,828	0,815
Cal. 24 Stdn. und kg . . . . .	23,63	23,59
Cal. 24 Stdn. und 1 qm Oberfläche . . . . .	776,3	775,3

Am dressierten tracheotomierten Hund wurde nach ZUNTZ-GEPPERT bei intravenöser Infusion von 50%ig. Lävulose- oder Dextroselsg. schon in den ersten 30 Minuten Anstieg des R. Q. auf 0,9—1,0 und Zunahme der Wärmeproduktion gefunden, und zwar bei Lävulose stärker als bei Dextrose. Ein geringer Anstieg erfolgt nach Rohr- und Milchzucker infolge indirekter osmotischer Wrkg. als Folge der Steigerung von Herz- und Nierentätigkeit. — 0,5 g Dextrose pro kg intravenös wird auch nach Hungern u. Erschöpfung der Glykogendepots durch Muskelarbeit verbrannt bei gesteigerter Wärmeproduktion. (Biochem. Ztschr. 124. 1—24. 21/11. [26/7.] 1921. Berlin, Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.) MÜLLER.

R. de Médevielle, Intravenöse Injektionen von Saccharose in konzentrierter Lösung. Durch täglich wiederholte intravenöse Injektionen von 5—15 ccm konz. Rohrzuckerlag. wird die Viscosität des Blutes beträchtlich erhöht. Die Bestst. der Blutviscosität von MARTINET werden bestätigt. Bei gesunden Menschen schwankt sie zwischen den Werten 3,8 und 4,5, in pathologischen Fällen zwischen 1,9—7,8. 12—15 Tage nach dem Beginn der Saccharoseinjektionen war sie von 2,1 auf 7,7



angestiegen und hielt sich während der weiteren Kur auf nahezu gleicher Höhe, die auch nach Aussetzen der Injektionen noch mehrere Monate erhalten blieb. Dieses Verh. ist nicht allein auf den Zuckergehalt des Serums zurückzuführen, sondern auch auf eine Vermehrung der geformten Elemente des Blutes, insbesondere der Leukocyten, deren Zahl über 9000 hinaussteigt. — Der Blutdruck wird durch die intravenöse Saccharosebehandlung ebenfalls erhöht. Bei Lungenkranken mit anormal tiefem Blutdruck kann er im Maximum bis auf 18 mm steigen, während bei Menschen mit normalem Blutdruck die Zunahme nicht bedeutend ist. Der Quotient  $\frac{P}{V}$  ( $P$  arterieller Blutdruck,  $V$  Blutviscosität) ist in allen Fällen  $< 2$ . —

Diese Veränderungen im Blutkreislauf erklären die hämostatische und sekretionshemmende Wrkg. der Rohrzuckerinjektionen. Die vermehrte Zahl der mit Glykogen überladenen, stark angeschwollenen Leukocyten führt zu Stauungen in den Drüsen-capillaren. Gleichzeitig bewirkt die Hypertonie des Blutes eine Entwässerung der Drüsenzellen. Auf die Leber scheinen dagegen die Injektionen funktionsfördernd zu wirken, was aus der Erhöhung der Harnstoffausscheidung geschlossen wird. Die Milz scheint im selben Sinne zu reagieren. Mit dieser Funktionssteigerung bringt Vf. die durch die Rohrzuckerinjektionen erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Toxine in Zusammenhang. — Während der Behandlung besteht eine leichte Glykosurie. (Arch. Pharmacologia sperim. 30. 185—91. 15/12. [Juli.\*] 1920. Clichy (Paris), Tuberkuloseheilstätte.)

OHLE.

**William H. Welker** und **J. L. Bollman**, *Die Wirkung subcutaner Injektionen von Cyankaliumlösungen auf den Katalasegehalt des Blutes*. Injiziert man Hunden eine tödliche Dosis KCN intravenös, so findet man die Katalasewrkg. in den meisten Fällen unverändert. Daraus schließt Vf., daß, wenn die allgemein angenommene GEPPERTsche Theorie (Ztschr. f. klin. Med. 15. 307) über die KCN-Vergiftung richtig ist, zwischen Oxydase und Katalase keine Verb. vorhanden sein kann. (Journ. Biol. Chem. 48. 445—51. Oktober. [20/6.] 1921. Chicago, Univ. of Illinois, College of Med.)

SCHMIDT.

**Rudolf Jürgens**, *Zur Pharmakologie der Oxydationsmittel. VII. Studien über die kurzfristige Erzeugung von Aortenherden und den Mechanismus des Lungenödems nach resorptiver Anwendung von Chloramin*. Verhindert man die Entstehung von Lungenödem nach intravenöser Injektion von p-Toluolsulfochloraminnatrium durch vorherige Gaben von 0,1—0,3 g *Atropin* pro kg, so findet man beim Kaninchen herdförmige Nekrosen in der Media der Aorta, die binnen wenigen Minuten entstehen. — Durchströmung isolierter Lungen zeigte, daß das durch „Chloramin“ erzeugte Lungenödem unabhängig von der Gefäßverengung erfolgt und durch primäre Schädigung der Lungengefäßwandungen bedingt ist. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 123—49. 15/11. [29/4.] 1921. Göttingen, Pharmakol. Inst.) MÜLLER.

**J. M. Munoz**, *Wirkung von Adrenalin auf die Kurve der „Hypercalcämie“*. Erhöht man durch intravenöse Injektion von CaCl<sub>2</sub> (0,01 Ca pro kg) beim Hunde den Blutkalkspiegel für 3—6 Stdn., worauf ein bis 24 Stdn. anhaltender Abfall folgt, und injiziert wiederholt Adrenalin, so ändert sich der Ca-Gehalt im Serum gegenüber p. nicht, dagegen sinkt der Gesamt-Ca-Gehalt des Blutes nicht so stark wie n. (C. r. soc. de biologie 85. 954—55. 19/11. [1/9.\*] 1921. Buenos-Aires, Physiol. Inst.)

MÜLLER.

**Gerold Kneier**, *Über intrakardiale Adrenalininjektion bei akuter Herzlähmung*. Beschreibung von 2 Fällen von Erstickung, in denen die intrakardiale Adrenalininjektion einmal mit, einmal ohne Erfolg angewendet wurde. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1490—91. 8/12. 1921. Breslau, St. GEORG-Krankenhaus.)

BORINSKI.

**Edmond Jaeger**, *Pharmakodynamische Studie über Adrenalon. Sitz der gefäßverengenden Wirkung, und Wirkung von Adrenalon bei Gegenwart verschiedener*



*vasomotorisch wirkender Mittel.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 432; C. 1922. I. 147.) Nach Halsmarkdurchtrennung bleibt Blutdrucksteigerung u. Nierenvolumenverkleinerung durch Adrenalon bestehen. Die Wrkg. hält länger an als bei Adrenalin. Adrenalon wirkt auch lokal auf Haut oder Schleimhaut wie Adrenalin. — Die Histamingefäßerweiterung wird durch Adrenalon übertroffen, dieses wirkt auch länger. — Nach Ergotinin bewirkt Adrenalon eine nur kurze Senkung des Blutdrucks, der ein starker Anstieg folgt. Hier besteht also ein Unterschied gegenüber Adrenalin. (C. r. soc. de biologie 85. 910—12. 19/11.\* 1921. Paris.) MÜLLER.

Fritz Külz, *Zur Frage des Ersatzes von Blutverlusten durch Gummikochsalzlösungen.* Eine 6—7%ig. Gummilsg. verläßt die Blutbahn erheblich langsamer als eine Krystalloidslg. Sie ist demnach geeignet, die Gefäße aufzufüllen; dieses Verh. genügt, um die günstigen klinischen Erfolge der Gummitherapie zu erklären. Dem Ca-Gehalt, der nur zu einer vorübergehenden Blutdrucksteigerung führt, kommt kein entscheidender Einfluß zu. Doch kann er unterstützend wirken. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1493—94. 8/12. 1921. Leipzig, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

B. Busson und M. Kosian, *Über Anämie durch Bakterienextrakte.* Die durch Injektion von Coli- oder Streptokokkenextrakten beim Kaninchen erzielte geringe Anämie ist keine „perniziöse“, sondern eine leicht wieder restituierbare sekundäre Anämie. Eine Übertragung der Ergebnisse auf die Entstehung der menschlichen perniziösen Anämie und die der Pferde (*Seyderhelm*) ist nicht angängig. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 199—210. 15/11. [1/8.] 1921. Wien, Inst. PALTAUF.) MÜLLER.

L. B. Grote, *Versuche über Keimesänderung durch Inkreteinfluß.* Bei Abkömmlingen von mit *Thymus* gefütterten weißen Mäusen wurde eine deutliche Wachstums- hemmung festgestellt. (Dtsch. med. Wehschr. 47. 1461—62. 1/12. 1921. Halle a. S., Med. Univ.-Klin.) BORINSKI.

B.-A. Houssay und E. Hug, *Wirkung von Hypophysenextrakten auf die cerebrale Polyurie.* (Vgl. HOUSSAY, C. r. soc. de biologie 85. 33. 35; C. 1921. III. 676.) Sowohl bei gesunden Hunden, als auch bei Hunden, denen die Hypophyse entfernt wurde, erzeugt Injektion von Hypophysenextrakt Polyurie. Diese kann in der Tagesmenge Urin dadurch etwas verdeckt werden, daß infolge von Abgeschlagenheit und Appetitlosigkeit, hervorgerufen durch die Injektion, die Wasseraufnahme sehr gering ist. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu denen bei Kaninchen und Mensch, bei denen durch die Injektion von Hypophysenextrakt Verminderung der Diurese eintritt. (C. r. soc. de biologie 85. 681—82. 15/10. [21/7.\*] 1921. Buenos-Aires, Physiol. Inst. der med. Fakultät.) SCHMIDT.

Fritz Brunn, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Hypophysenextrakten auf den Wasserhaushalt des Frosches.* Weder bei Austrocknung von Fröschen, noch durch Wiedereinsetzen ausgetrockneter Frösche in W. ließ sich ein Einfluß von Pituitrin auf den Wasserhaushalt nachweisen. Die Nierenfunktion ändert sich im Gegensatz zur Wrkg. beim Menschen nicht. Nur extrarenal wird beim Frosch nach Pituitrininjektion H<sub>2</sub>O zurückgehalten. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 170—75. 15/11. [27/6.] 1921. Prag, Dtsch. propädeut. Klinik.) MÜLLER.

Giuseppe Aiello, *Über die Verteilungskoeffizienten der Diuretica und Narkotica und die Theorie der Narkose.* Verss. über Verteilung zwischen Öl u. W. beweisen wenig für die Verhältnisse im Blut und den Organen. Das Verhältnis Öl zu Serum (Ö : S) ist ganz verschieden von dem zu W. (Ö : aq.)

	Ö : S	Ö : aq.
Coffein . . . . .	0,43	0,18
Theophyllin . . . . .	1,62	0,80
Theobromin . . . . .	1,58	0,40



	Ö : S	Ö : aq.
Trional . . . . .	0,27	4,5—16,0
Sulfonal . . . . .	0,21	1,1—4,5

Die Werte der Verteilung zwischen Öl und W. gestatten also keine Rückschlüsse auf Lipoid- oder Zellbindung überhaupt bei der Narkose. (Biochem. Ztschr. 124. 192—205. 21/11. [19/7.] 1921. Wien, SPIEGLER-Stiftung.) MÜLLER.

A. Chauchard und Frau Chauchard, *Einfluß von Chloral und Chloralose auf die Reizbarkeit der Nerven*. 2,5 bis 8,5% Chloral beeinflussen die Nervenirregbarkeit nicht, erst von 10% ab sahen Vff. Unerregbarkeit. Bei narkotischen Dosen bleibt man weit unter dieser Konz. Dies gilt auch für  $CHCl_3$ , Chloralose und Morphin. Durch toxische Dosen wird bei  $CHCl_3$  die kleinste bei Schließung des Stromes gerade noch wirkende elektromotorische Kraft erhöht („Rheobase“), die Zeit dagegen, die eine doppelt so große Kraft braucht, um zu wirken („Chronaxie“), verkürzt. Toxische Dosen Morphin sind ohne Einfluß, solche von Chloral für den Nerven, von Chloralose für den Muskel giftig. (C. r. soc. de biologie 84. 826—28. 7/5.\* 1921. Paris.) MÜLLER.

Otto Hage, *Über Veronalvergiftung*. Zusammenfassende Abhandlung über V., Wesen und Nachweis der Veronalvergiftungen nebst Literaturzusammenstellung. (Vitjtschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 62. 19—41. Juli. 223—38. Okt. 1921. Kiel.) BORINSKI.

Fritz Brunn, *Zur Wirkung des Novasurols als Diureticum*. Bestätigung der Beobachtungen von NONNENBRUCH (Münch. med. Wchschr. 68. 1282; C. 1922. I. 105.) Novasurol wirkt auch bei Gesunden stark diuretisch. Als Gegenindication ist Enteritis jeden Grades anzusehen. (Münch. med. Wchschr. 68. 1554—55. 2/12. 1921. Prag, Propädeutische Klin. d. Dtsch. Univ.) BORINSKI.

Georg Hubert, *Erfahrungen mit Novasurol als Diureticum*. (Vgl. vorst. Ref.) Novasurol übertrifft bei kardial u. renal entstandenen Ödemen in seiner diuretischen Wirkg. die Digitalis und die Purinkörper weitgehend. Die diuretische Wirkg. hält ca. 12 Stdn. an u. beginnt meistens 1 Stde. nach der Injektion. Bei entzündlichen Veränderungen der Niere ist das Mittel kontraindiziert. (Münch. med. Wchschr. 68. 1555—57. 2/12. 1921. Bad Nauheim.) BORINSKI.

Fritz Härtel und v. Kishalmy, *Chemotherapeutische Behandlung akuter Eiterungen mit Morgenroths Rivanol*. Mit Hilfe von Rivanol gelingt es, Weichteilabscesse jeder Art und Größe geschlossen und mit minimaler Narbenb. zu heilen. Vor den Chininderiv. hat es den Vorzug, daß die Entzündungserscheinungen nicht gesteigert, die Schmerzen dauernd beseitigt werden und meist eine Sterilisation des Absceßinhalts erreicht wird. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1455—58. 1/12. Halle a. S., Chirurg. Univ.-Klin.) BORINSKI.

F. Schrape, *Zur Behandlung dourinekranker Tiere mit „Bayer 205“*. Heilverss. an künstlich infizierten Mäusen, Meerschweinchen, Hunden und Pferden verliefen günstig. Bei 2 natürlich beschälenseckranken Pferden war eine günstige Wirkg. zu beobachten, jedoch ist der Erfolg noch nicht sichergestellt. Prophylaktische Verss. verliefen gleichfalls aussichtsreich. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 629—30. 3/12. 1921. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) BORINSKI.

Pierre Mauriac und R. Boyer, *Experimentaluntersuchungen über die Behandlung der Distomatose durch intravenöse Einspritzungen von Brechweinstein*. Bei 3 Rindern und einer Kranken gesammelte Erfahrungen sprechen für die ungenügende und nicht andauernde Wirksamkeit der Behandlung. Die Parasiteneier bleiben in der Leber am Leben. (C. r. soc. de biologie 85. 917—19. 19/11. [8/11.]\* 1921. Bordeaux, Lab. des Krankenh.) MÜLLER.

Feyerabend, *Über die Oxural-Wurmkur*. Oxural (Herst. Dr. E. und O. WEIL, Frankfurt a. M.) ist eine dauernd haltbare, abführende Chenopodiumölabereitung.



Es hat sich in Verb. mit *Paraffitoria anthelminthica* — aus Naphthalin-Chenopodium-Lebertran hergestellte Zäpfchen — und *Oxuralsalbe* gut bewährt. Nach Beobachtungen an 30 Patienten scheint mit der Oxyuriasis auch eine eosinophile Leukocytose verbunden zu sein. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1468—69. 12/12. 1921. Halle a. S., Stadtkrankenb.) BORINSKI.

**Th. Arndt**, *Über die Verwendung von Elektroferrol bei Anämien*. Bericht über günstige Erfahrungen mit Elektroferrol bei perniziösen Anämien. Bei sekundären Anämien trat schnell eine Steigerung des Hämoglobingehaltes ein, die im Durchschnitt 12% betrug. Die Nebenerscheinungen waren gering. (Münch. med. Wchschr. 68. 1557—58. 2/12. 1921. Dresden-Johannstadt, Stadtkrankenb.) BORINSKI.

**Wechselmanu und Wilh. Hohorst**, *Über den Einfluß der Salvarsanbehandlung auf den Bilirubingehalt des Blutserums*. Salvarsan wirkt auf die gesunde Leber nicht toxisch. Ein Einfluß auf die physiologische Bilirubinämie läßt sich nicht nachweisen. Bei latenten präikterischen Zuständen sowie beim Ikterus und Subikterus kommt es während der Salvarsankur gelegentlich zu einer meist sehr unbedeutenden Erhöhung des Bilirubingehaltes im Blutserum. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 136. 285—95. 7/11. 1921. Berlin, Städt. RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) BO.

**W. Storm van Leeuwen und F. Verzáar**, *Über die Empfindlichkeit gegen Gifte bei an Vitaminosen leidenden Tieren*. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 18. 293—311. November 1921. — C. 1921. III. 1252.) GROSZFELD.

**G. Glaubitz**, *Über Eiweißzerfall bei Vergiftungen*. Nach menschlicher CO-Vergiftung besteht 10—12 Tage lang negative N-Bilanz. Sie ist am ersten Tage sehr hoch. Das gleiche sah Vf. nach Oxalat-Vergiftung. Nach Lysol dauert der Eiweißverlust 6—7 Tage und ist nur nach Einnahme von 50 g Lysol deutlich gewesen. Medinal und Nirvanol waren ohne nennenswerten Einfluß, HgCl<sub>2</sub> steigerte schon bei 1,0 g den Eiweißumsatz. Nach schwerer Vergiftung durch den Inhalt eines Chromelements (Dichromat und Hg) erfolgte starker Eiweißzerfall, Zunahme des Rest.-N. Pantopon erhöht auch den Eiweißumsatz, bei einem Morphinisten (1,8 g pro Tag) war er nicht gesteigert. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin. 25. 230—49. 15/11. [26/8.] Altona, Städt. Krankenb.) MÜLLER.

**Yandell Henderson, Howard W. Haggard, Merwyn C. Teague, Alexander L. Prince und Ruth M. Wunderlich**, *Physiologische Wirkungen des Automobilauspuffgases und Richtlinien für Lüftung bei kurzdauernden Gefährdungen*. Durch Verss. und Berechnungen wird festgestellt, daß bei einer Konz. bis 0,07 Vol.-% CO in der Luft bei ruhig sitzenden Personen nicht weniger als 1 Stde. erforderlich ist, um die halben Werte des Gleichgewichtes in der Verteilung von CO und O im Hämoglobin zu erreichen, und daß dieser Zeitpunkt als zulässige Grenze gelten kann. Für mehrstündige Einatmung soll ein Höchstgehalt von 0,01 Vol.-% CO, für kurze Einatmungszeiten von 0,015 angestrebt werden. CO ist in den Abgasen von Gasolin der einzige giftige Bestandteil, bei Verwendung von Bzl. und Kohlendestillaten sind noch andere vorhanden. (Journ. of industr. Hyg. 3. 79—92. 137 bis 146. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 159—60. Ref. FLURY.) SP.

**Kyoyetsuro Fujiwara**, *Über die Frage der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin bei der Methylalkoholvergiftung*. CURSCHMANN (Zentralblatt f. Gewerbehyg. 7.) hat mitgeteilt, daß er im Blut von Leichen Methylalkoholvergifteter und bei experimentellen Unters. an Hunden, die so große Mengen Methylalkohol erhielten, daß sie nach wenigen Tagen eingingen, im Blute CO feststellen konnte. Eine Nachprüfung dieser Befunde konnte ihre Richtigkeit nicht bestätigen. Die Ergebnisse CURSCHMANN'S sind auf fehlerhafte Untersuchungsmethoden zurückzuführen. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 62. 215—22. Okt. 1921. Berlin, Unterrichts-anst. f. Staatsarzneikunde d. Univ.) BORINSKI.



## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

**A. Strohl**, *Messung der gegen-elektromotorischen Polarisationskraft beim Menschen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 125; C. 1921. III. 1137.) Die Polarisation des menschlichen Körpers erreicht bei Eintritt eines elektrischen Stromes innerhalb weniger tausendstel Sekunden hohe Werte (Maximum in  $\frac{18}{10000}$ stel 9,7 Volt), nimmt dann ab. (C. r. soc. de biologie 85. 948—49. 19/11. [10/11.\*] 1921. Straßburg, Inst. f. biol. Physik.) MÜLLER.

**Koichi Miyadere**, *Über die Funktion der Verdauungsdrüsen bei Avitaminosen.* Bei vitaminfreier Kost sondert der Magenblindsack eines Pawlow-Hundes fast keinen Magensaft ab, dagegen wie n. nach Einführung von 5%ig. A. in den großen Magen. Es fehlen die Reizstoffe in der vitaminfreien Reineiweißkost. (Biochem. Ztschr. 124. 244—49. 21/11. [13/8.] 1921. Berlin, Pathol. Inst.) MÜLLER.

**Kurt Scheer**, *Über die Ursachen der Acidität der Säuglingsfaeces.* (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 36; C. 1922. I. 146.) Es werden Säurebildungsvermögen und Säurewiderstandsfähigkeit der Dysenterie-, Typhus- und Colibazillen, der grampositiven Enterokokken und des Bac. acidophilus behandelt. Nach den Verhältnissen der Darmflora in den verschiedenen Abschnitten dürften die Colibacillen die Säuerung beginnen, dann aber durch die stärkere Säureb. der grampositiven Flora unterdrückt werden. Die physiologische Frauenmilch stellt, weil am leichtesten verdaulich, die geringste Anforderung an den Verdauungsapp. und kann deshalb mit einem Minimum von Darmsaft verarbeitet werden. Da sie außerdem verhältnismäßig kalkarm ist, so wird von den gebildeten Säuren verhältnismäßig nur wenig neutralisiert, und es resultiert daher eine starke Acidität der Faeces. (Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 253—62. 1921. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 9. 403. Ref. ABON.) SPIEGEL.

**B.-A. Houssay und A. Sordelli**, *Empfindlichkeit der Tiere, denen die Schilddrüse entfernt ist, gegenüber Giften und gegenüber dem Diphtheriebacillus.* Geprüft wurde die Empfindlichkeit von Kaninchen und Meerschweinchen gegenüber Diphtheriebacillen, Diphtherietoxin, Tetanustoxin und Cobragift. Solange sich noch keine Kachexie entwickelt hat, zeigt die Widerstandsfähigkeit dieser Tiere keinen Unterschied gegenüber derjenigen n. Tiere. (C. r. soc. de biologie 85. 677—78. 15/10. [21/7.\*] 1921. Buenos-Aires, Dep. nat. d'hygiène; Inst. de Physiol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

**B.-A. Houssay und A. Sordelli**, *Die Bildung von Antikörpern bei Tieren, denen die Schilddrüse entfernt ist.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 677; vorst. Ref.) B. von Hämolytinen und Agglutininen wird bei Kaninchen, Hunden und Pferden durch die Thyroidektomie nicht beeinflusst. Diphtherie- u. Tetanusantitoxin werden von schilddrüsenlosen Kaninchen u. Pferden in geringerem Maße gebildet als bei den Kontrolltieren. Thyroidektomierte Hunde dagegen bilden mehr Antitoxine als normale. (C. r. soc. de biologie 85. 679—80. 15/10. [21/7.\*] 1921. Buenos-Aires, Dép. national d'hygiène; Inst. de Physiol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

**Georg Lepsehne**, *Zur Chromodiagnostik der Leber.* Vf. hat unabhängig von ROSENTHAL und v. FALKENHAUSEN (Berl. klin. Wchschr. 58. 1293; C. 1922. I. 155) versucht, gallefähige Farbstoffe zur Funktionsprüfung der Leber zu verwenden. Indigokarmin, Phenolsulfophthalein, Tetrachlorphenolphthalein ergaben keine sicheren Resultate. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1437. 5/12. 1921. Königsberg, Med. Univ.-Klin.) BOBINSKI.

**G. Aiello**, *Über die Chemie der Normal- und der Gauchermilz.* Bei Splenomegalie vom Typus Gaucher enthält die Milz 1,15% P gegen 1,101% P n. und 0,27% Purin-N gegen 0,33% n. Die Differenz des Gesamt-N war 2,56 gegen 2,75%. Ursache ist der höhere Kohlenhydratgehalt in der erkrankten Milz.



(Biochem. Ztschr. 124. 228—33. 21/11. [2,8] 1921. Wien, LUDWIG SPIEGLER-Stiftung) MÜLLER.

Theodor Brugsch, Kurt Dresel und F. H. Lewy, *Zur Stoffwechselneurologie der Medulla oblongata*. II. Mitteilung. *Experimenteller Beitrag zur Regulation des Zuckerstoffwechsels in der Oblongata*. (I. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 21. 358; C. 1921. I. 263.) An Hunden ohne Pankreas wurde festgestellt, daß auf die Durchtrennung der präganglionären Fasern zum Pankreas eine retrograde Degeneration im vordersten und dorsalsten Teil des vegetativen Oblongatakerns folgt. — Die interatititellen Zellen des Pankreas sind der Beginn der postganglionären Fasern. — Im hinteren Teil des vegetativen Oblongatakerns liegen Sympathicuszellen, die die Nebenniere erregen und so den Zucker mobilisieren, im vordersten Teil Vaguszellen, die den Glykogenaufbau bewirken. (Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 25. 262 bis 269. 15/11. [29/9] 1921. Berlin, II. med. Klinik der Charité.) MÜLLER.

Wolfgang Ostwald und Alfred Kuhn, *Zur Kenntnis des sauren Geschmacks*. Die H-Ionekonz. ist allein nicht maßgebend für die Stärke der sauren Geschmacksempfindung. Je größer der quellungfördernde Einfluß einer Säure auf Gelatine ist, um so größer muß die H-Ionenkonz. sein, um die erste saure Geschmacksempfindung hervorzurufen. Quellbarkeit und saurer Geschmack laufen einander antibat. Gleiches zeigt sich bei sauren Salzen mit Puffergemischen. Diese schmecken erheblich saurer als ihre reinen Säuren von gleicher H-Ionenkonz., entsprechend der kolloidchemischen Regel, daß Salzzusatz die Säurequellung verringert. Es ist also wahrscheinlich, daß auch im Organismus die Quellung der Gewebekolloide von Bedeutung ist. — Es werden jene Maßnahmen befürwortet, welche dem Wein eine höhere Quellwrkg. auf Biokolloide zu erteilen vermögen, um so seinen sauren Geschmack zu vermindern. (Kolloid Ztschr. 29. 266—71. Nov. 1921.) LIESEGANG.

S. J. Thannhauser, *Zur Pathogenese und Therapie der Gicht*. Die Harnsäure wird im menschlichen Organismus nicht abgebaut. Auch Nucleoside, wie Guanosin und Adenosin erscheinen in Form der in ihnen enthaltenen Harnsäure nach Injektion restlos im Harn. Wenn eine Uricolyse vorzuliegen scheint, ist das Harnsäuredefizit aus bakterieller Zerstörung im Darm erklärbar. — Der Gichtkranke bildet wie der normale Harnsäure, seine Niere scheidet sie aber unzureichend aus. Man behandelt die Gicht durch Steigerung der Ausscheidung (hypotonische Mineralwässer mit möglichst niedrigem Mineralgehalt, Durchspülung; nicht Na oder Li, da harnsaurer Na durch gesteigerte Alkalinität nur schlechter Na wird, durch direkte renale Beeinflussung der Harnsäureentfernung (*Atophan*, *Acidrin* und andere Chinolincarbonsäureester) und drittens durch Verminderung der Harnsäurebildung (Diät). Der akute Anfall wird durch *Colchicin* behandelt (0,5 mg 4—8 Pillen täglich). (Therap. Halbmonatsb. 35. 717—23. 1/12. 1921. München, II. med. Klinik.) MÜ.

Oskar Gans, *Zur Biologie der Haut*. Wss. Organextrakte, die aus innersekretorischen Drüsen (Thyreoides, Nebennieren, Ovarien, Hypophysen-Vorderlappen, Hypophysen-Hinterlappen) gewonnen waren und während 4 Wochen (bis zu 10 Wochen) bei Zimmertemp. extrahiert wurden, rufen nach intracutaner Impfung bei hautgesunden Männern meistens zunächst eine zwar schwächere, aber länger andauernde Impfk. hervor als bei hautgesunden Frauen. Bei einer Gruppe von Frauen zeigte sich die Rk. kurz vor den Menses verstärkt. Schwangere zeigten eine schwache Rk. Wurde die Impfung mit einem Gemisch von Organextrakt + Plasma bezw. Serum vorgenommen, so wurde beobachtet, daß bei Männern und nicht graviden Frauen Plasmaszusatz sowohl wie Serumzusatz eine Abschwächung der Infiltratb. ergibt, und zwar ist diese Abschwächung bei Serumzusatz stärker als bei Zusatz von Blutplasma. Im Gegensatz hierzu bewirkt bei Graviden Zusatz von Gravidenserum bezw. Gravidenplasma keine Abschwächung, sondern eine erhebliche Verstärkung der Rk. Die beobachteten Reaktionsunterschiede der männlichen und



weiblichen Haut und der der Graviden scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß die Labilität des Blutplasmas in der Gravidität besonders groß ist. (Dtsch. med. Wechschr. 47. 1495—97. 8/12. 1921. Heidelberg, Univ.-Hautklin.) BORINSKI.

Percy R. Howe, *Einfluß der accessorischen Nährstoffe (Vitamine) auf die Dentition*. Beschreibung von Störungen der Dentition, die bei Meerschweinchen unter Verfütterung vitaminfreier Kost auftreten und durch Zusatz von Vitaminen wieder ausgeglichen werden können. Die Theorie von MILLER, daß Caries auf B. von Milchsäure beruhe, wird auf Grund dieser Beobachtungen bestritten. (Bull. de la soc. scient. d'Hyg. aliment. 9. 308—13. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 59. Ref. GLAESSNER.) SPIEGEL.

Edwin P. Lehman, *Untersuchungen über die anorganischen Phosphate im Blut*. Die Unters. von 26 Kaninchen hat ergeben, daß unter n. Verhältnissen der anorganisch gebundene P im Blut in gleicher Menge vorkommt, u. zwar 4,87 mg P pro 100 ccm Blut. Nach intravenöser Injektion von  $\frac{1}{15}$ -n.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  oder einer Mischung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die  $\text{pH} = 7,3$  zeigte, kehrte der P-Gehalt des Blutes innerhalb von 4 Stdn. zur Norm zurück. Überstieg die injizierte Lsg. 75 mg P pro kg Körpergewicht, so entstand in den meisten Fällen Tetanie. — Einige Verss. an Kaninchen u. Hunden zeigten nach Verfütterung von Dorschlebertran keine Erhöhung des P-Gehaltes. — Experimentell erzeugte Frakturen bei Kaninchen zeigten nach einmaliger Injektion einer größeren Menge P keine verstärkte Callusbildung. (Journ. Biol. Chem. 48. 293—303. Okt. [18/7.] 1921. Saint Louis, Washington Univ., School of Med.) SCHMIDT.

Archibald Vivian Hill, *Die Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff und Kohlenoxyd und die Wirkungen von Säure und Kohlenstoffdioxyd*. Es wird eine Theorie entwickelt, die gestattet, die von DOUGLAS, HALDANE u. HALDANE (Journ. of Physiol. 44. 275; C. 1912. II. 1284) beobachteten Eigentümlichkeiten zu erklären. Die Wrkgg. von Säuren und  $\text{CO}_2$  auf die Dissoziationskurve des Blutes können aus der Annahme abgeleitet werden, daß das innerhalb des Blutkörperchens verfügbare Alkali umstritten wird vom Oxyhämoglobin, vom reduzierten Hämoglobin und der Säure bezw. dem  $\text{CO}_2$ , wobei das erste als wesentlich stärkere Säure erscheint als das zweite. Dies erklärt die sogen. „P-B“-Linie (Verhältnis zwischen  $\log K$  und  $\text{pH}$ ), sowie die ADAIR-HENDERSONSche Linie (Verhältnis zwischen  $1/K$  und dem  $\text{CO}_2$ -Druck). Die Konstante  $1/K$  hängt vom Verhältnis der  $[\text{H}^+]$  zur basischen Ionenkonz. innerhalb des Blutkörperchens ab, wodurch sich die individuellen Verschiedenheiten der Dissoziationskurven erklären. (Biochemical Journ. 15. 577 bis 586. 8/8. 1921. Manchester, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

H. Straub und Klothilde Meier, *Die Alkalireserve der Nierenkranken*. Die Messung der Alkalireserve des Gesamtblutes als Maßstab der  $\text{CO}_2$  befördernden Valenzen des Blutes durch die  $\text{CO}_2$ -Bindungskurve ergab in 75 Kurven von 50 Nierenkranken 23 mal Herabsetzung, d. h. Hypokapnie (= Acidose Naunyns), und zwar bei allen 3 Hg.-Vergiftungen und sonst in wechselnder Zahl bei Nephrosen, Glomerulonephritis und arteriosklerotischer Nierenerkrankung. Seltener, 5 mal, fand sich Hyperkapnie. — 27 von 41 erheblich Nierenkranken hatten Störungen des Säurenbasengleichgewichts, die mit dem Rest-N. nicht parallel gehen. — Eine Teilfunktion der Niere, rasche Ausscheidung überschüssig gebildeter saurer oder basischer Valenzen, ist also gestört. — Die Hypokapnie kann lebensbedrohlich werden, sie muß bei der Therapie beachtet werden unter Kontrolle der  $\text{CO}_2$ -Bindungskurve. — Außer Dyspnoe durch Hypokapnie kommt eine Dyspnoe durch Störung der Tätigkeit des Atemzentrums bei Nierenkranken vor. (Biochem. Ztschr. 124. 259—97. 21/11. [24/8.] 1921. Halle, Med. Klinik. München, I. med. Klinik.) MÜ.

M. Leist, *Über Wechselbeziehungen zwischen Blutbeschaffenheit ( $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ )*



bezw. Eiweißgehalt des Blutserums) und HCl-Sekretion des Magens. Vf. schließt aus seinen Versuchsergebnissen, daß Beeinflussung des Cl- und W.-Gehaltes im Blute durch die Magensaftsekretion bei Hyperacidität, Hypersekretion und lange andauerndem Erbrechen (in geringer Erniedrigung der Cl-Werte) sich äußern kann, nicht aber bei Anacidität und Achylie. Die HCl-Sekretion des Magens ist von allen Graden der Anämie unabhängig, solange der Eiweißgehalt des Serums n. ist, bei dessen Verminderung im allgemeinen herabgesetzt. Bei Morbus Basedowii fand sich Hyperchlorämie ohne Hydrämie, wohl durch endogene Zufuhr von Cl aus dem Gewebe ins Blut infolge gesteigerten Stoffwechsels. (Wien. Arch. f. inn. Med. 2. 491—508. 1921. Wien, III. med. Klin.; Ber. ges. Physiol. 10. 67—68. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

**John A. Killian und Carl P. Sherwin**, *Einige chemische Studien bei normaler und anormaler Schwangerschaft. 1. Bemerkenswerte chemische Veränderungen im Blut bei Schwangerschaftstoxikosen.* Während bei n. Schwangerschaft niedrige Werte für Rest-N und Harnstoff-N, letztere etwa 44% der Gesamtmenge, gefunden werden, ist bei Bestehen nephritischer Toxikosen der Harnstoff-N über 50% des auch absol. vermehrten Rest-N gesteigert, während bei unstillbarem Erbrechen oder Eklampsie der Harnstoffwert niedrig (15—38%) ist; deutlicher Anstieg der Harnsäure weist auf Schädigung der Niere hin. In seltenen Fällen wird auch Harnstoff reifiniert, und bei dieser aus der Toxämie entspringenden Einschränkung der Nierentätigkeit mäßige bis schwere Acidose beobachtet. (Amer. Journ. of obstetr. and gynecol. 2. 6—16. 1921. New York, New York Postgraduate med. school; Fordham Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 82—83. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

**G. Luigi Malerba**, *Der Cholesteringehalt des Blutserums bei verschiedenen Krankheitsformen.* Bei akuter Nephritis war der Cholesterinspiegel nicht, bei chronischer konstant erhöht. Bei Urämie steht die Höhe des Cholesteringehaltes im umgekehrten Verhältnis zum Rest-N. Vf. nimmt an, daß bei Urämie das Cholesterin eine antitoxische Wrkg. ausübt und daher aus dem strömenden Blute verschwindet. Herzranke ohne Nierenveränderungen boten nichts Abnormes; die bekannte Hypocholesterinämie bei Infekten bestätigte sich. Im ganzen ergab sich folgendes: Der n. Cholesterinspiegel schwankt zwischen 0,12% und 0,18%. Er beträgt bei chronischer Nephritis ca. 0,21%, bei Diabetes 0,225—0,227%. Das Maximum fand sich bei Lebertumoren mit Ikterus (0,39—0,49%). Der Verschuß des Ductus choledochus allein führt nicht zur Hypercholesterinämie. (Rif. med. 37. 602—5. 1921. Genova, Univ.) JASTROWITZ.\*\*

**Werner Beyer**, *Über kernlose rote Blutkörperchen bei Amphibien.* Untersucht wurden von Amphibien: *Rana esculenta*, *Rana temporaria*, *Rana agilis*, *Bufo vulgaris*, *Bufo viridis*, *Hyla arborea*, *Bombinator pachypus*, *Salamandra maculosa*, *Triton cristatus*, *Triton taeniatus*, *Triton alpestris*; von Reptilien *Lacerta agilis*, *Lacerta vivipara*, *Anguis fragilis*, *Tropidonotus natrix*; von Vögeln Gans, Huhn, Taube. Bei Reptilien u. Hühnern finden sich nur kernhaltige Erythrocyten. Bei ausgewachsenen Fröschen findet man gewöhnlich keinerlei Andeutung einer Kernlosigkeit; nur bei Kaulquappen und vereinzelt bei ganz jungen Tieren zeigen sich abgeschnürte, kernlose Erythrocyten. Bei Kröten findet man in allen Lebensaltern Schnürformen; sie sind kleiner als die kernhaltigen Stücke, aber größer als die entsprechenden Gebilde beim Frosch. Bei der untersuchten Unke sind sie noch häufiger u. häufig größer als der kernhaltige Rest, zeigen auch bisweilen ovale Gestalt. Bei den urodelen Amphibien kommen kernlose, rote Blutkörperchen relativ häufig vor, auf 400 bis einige Tausend kernhaltige kommt ein kernloses. Man findet 2 verschiedene Formen, eine echte, die den kernhaltigen in Form und Größe gleicht, und eine kleinere, durch Abschnürung entstandene. (Jenaische Ztschr. f. Naturw. 57. 491—511. 6/9. 1921. Jena, Anatom. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



**Guido Leendertz**, *Untersuchungen über die Sedimentierungsgeschwindigkeit der Erythrocyten im Citratblut*. Die beschleunigte Sedimentierung bei Infektionskrankheiten und Tumoren wird bestätigt und mit immunisatorischen Vorgängen in Zusammenhang gebracht. Bei Niereninsuffizienz und cyanotischen Zuständen findet Vf. niedrige Senkungswerte; dieselben gehen mit der molekularen Konz. des Blutplasmas parallel. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 137. 234—50. 1921. Königsberg i. Pr., Med. Klin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 72. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

**Josef Aiello**, *Über den Einfluß der venösen Stauung auf den Quellungs Zustand der Blutkörperchen*. Arterielles und nicht gestautes venöses Blut haben fast gleichen W.-Gehalt, auch gleiche Verteilung des W. auf Blutkörperchen und Plasma. — Bei Stauung oder CO<sub>2</sub>-Einleitung ins Blut wird dieses konzentrierter, und die Blutkörperchen werden meist wasserärmer. (Biochem. Ztschr. 124. 100—5. 21/11. [6/8.] 1921. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital.) MÜLLER.

**Augustin Muresanu**, *Über die Verteilung des Chlors auf Blutkörperchen und Plasma bezw. Serum*. In Bestätigung der Ergebnisse von FALTA und RICHTER-QUITTNER (Biochem. Ztschr. 100. 148; C. 1920. I. 307) u. im Gegensatz zu anderen Nachprüfern fand Vf. im Blute von 7 nierengesunden Menschen die Blutkörperchen stets frei oder fast frei von Cl. (Biochem. Ztschr. 124. 114—18. 21/11. [6/8.] 1921. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital.) SPIEGEL.

**Hans Schaepfi**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Permeabilität der Zellen und Gewebe*. VIII. Mitteilung. Beiträge zur Frage der Verteilung von Hormonen und pharmakologischen Stoffen im Blute. Es wird die Wrkg. auf das nach FÜHNER hergestellte nervenfreie Blutegelmuskelpräparat untersucht von einer abgemessenen Blutmenge, der eine bestimmte Menge wirksamer Substanz zugesetzt ist, und von gleichen Mengen des aus diesem Blutgemisch gewonnenen Blutplasmas bezw. Serums. Die Art der Verteilung von BaCl<sub>2</sub>, Nicotinchlorhydrat und Cholinbromhydrat im Blute zeigte sich unabhängig davon, ob diese Stoffe dem durch Schlägen defibrierten Blute oder dem durch Zusatz von NaF vor Fibringerinnung geschützten zugeetzt werden. Für BaCl<sub>2</sub> sind die Blutkörperchen undurchlässig, während sich die Nicotin- und Cholinsalze gleichmäßig auf Fl. und Körperchen verteilen. Das Verh. des Cholins läßt auch auf dasjenige der Hormone schließen. (Biochem. Ztschr. 122. 232—50. 14/10. [20/5.] 1921. Bern, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Fernand Chodat**, *Untersuchungen über das antigene Prinzip der roten Blutkörperchen*. Im Gegensatz zu SCHMIDT u. BENNETT hat Vf. nachgewiesen, daß das sogen. „CO<sub>2</sub>-Globulin“ keine antigenen Eigenschaften besitzt. Diese sind vielmehr an das durch CO<sub>2</sub> mitgefällte und nachweisbare Stroma der Erythrocyten gebunden. (C. r. soc. de biologie 85. 735—38. 22/10. [8/10.\*] 1921. Brüssel, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

**E. Delcourt-Bernard**, *Einfluß kleiner Dosen Pepton auf die Ausscheidung von Bakterien, die in den Blutkreislauf injiziert wurden*. Injiziert man Kaninchen oder Meerschweinchen gleichzeitig oder kurz vor der Injektion von Staphylokokken kleine Dosen Pepton langsam intravenös, so unterbleibt das Zusammenballen der Blutplättchen zu Haufen, dagegen sieht man an ihnen die Bakterien haften. (C. r. soc. de biologie 85. 738—40. 22/10. [8/10.\*] 1921. Univ. de Liège, Lab. du PR. DELREZ.) SCHMIDT.

**Jacques Roskam**, *Antixenische Funktion, Plasma und Plättchen (Thrombo-cyten)*. Chinesische Tusche wird durch Plasma oder Oxalatplasma agglutiniert, so daß man in der vorher homogenen Fl. mit bloßem Auge gröbere und feinere Flocken schwimmen sieht. Erhitzt man Oxalatplasma auf 55—56° 1½ Stdn., so ist die Agglutinationsfähigkeit vermindert, die Tusche behält ihr Aussehen u. zeigt darin nur feinere Flocken; nach ½-stdg. Erhitzen auf 65° ist die Agglutinationsfähigkeit vollkommen geschwunden. Gut gewaschene und in physiologischer NaCl-Lsg.



suspendierte Blutplättchen verhalten sich ganz analog. Ebenso kann man die Agglutinationsfähigkeit durch 8-maliges Waschen mit NaCl-Lsg., auf ca. 30 Stdn. verteilt, aufheben. Daraus schließt Vf., daß die antixenische Eigenschaft nicht an die Thrombocyten, sondern an das ihnen anhaftende Plasma gebunden ist. (C. r. soc. de biologie 85. 733—35. 22/10. [8/10.\*] 1921. Liège, Clinique méd. de l'Univ.) SCHMIDT.

Edgard Zunz und Paul Govaerts, *Wirkung des Antithrombocytenserums auf die Serumanaphylaxie*. Sensibilisiert man Meerschweinchen gegen Pferdeserum u. injiziert ihnen einen Tag vor der 2. Einspritzung 0,8—1 ccm Antithrombocytenserum, so findet man einen leicht vermehrten Widerstand gegen den anaphylaktischen Shock, die tödliche Dosis Pferdeserum muß etwas größer sein. Benutzt man an Stelle des Antithrombocytenserums n. Kaninchen serum, so ist diese Wrkg. viel ausgesprochener. Vermindert man bei Meerschweinchen erheblich die Zahl der Blutplättchen, so daß sie Purpura zeigen, und erzeugt nun den anaphylaktischen Shock, so verhalten sich diese Tiere wie unbehandelte. (C. r. soc. de biologie 85. 664—66. 15/10. [30/7.\*] 1921. Brüssel, Therapeut. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Govaerts, *Einfluß des Antithrombocytenserums auf die Ausscheidung von Mikroben, die in die Blutbahn eingespritzt worden sind*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 664; vorst. Ref.) Vf. injizierte Meerschweinchen intraperitoneal 1—2 ccm Antithrombocytenserum, das mit der gleichen Menge physiologischer NaCl-Lsg. verd. ist, und am folgenden Tage intravenös 1—2 ccm einer dicken Aufschwemmung von Bacterium coli oder typhi. Alle Tiere waren gegenüber der Bakterieninjektion und den übrigen kleinen Eingriffen viel empfindlicher als die Kontrolltiere und starben spätestens in der darauffolgenden Nacht. Dagegen zeigte das Blut der mit dem Serum vorbehandelten Tiere  $\frac{1}{2}$  Stde. nach der Bakterieninjektion deutlich eine geringere Anzahl von Bacillen als dasjenige der Kontrolltiere. (C. r. soc. de biologie 85. 667—68. 15/10. [30/7.\*] 1921. Brüssel, Therapeut. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Govaerts, *Einfluß der Injektion gewaschener Thrombocyten auf die Ausscheidung von im Blut zirkulierenden Bakterien*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 667; vorst. Ref.) Injiziert man Meerschweinchen Antithrombocytenserum, so wird nur die Zahl der Plättchen, nicht die der Leukocyten vermindert. Trotzdem verschwinden bei so behandelten Tieren intravenös injizierte Typhusbacillen schneller aus dem Blut als bei unbehandeltem. — Injiziert man aber Meerschweinchen  $\frac{1}{2}$  Stde., nachdem ihnen eine Aufschwemmung von Typhusbacillen intravenös eingespritzt wurde, in dem einen Fall gewaschene Thrombocyten, in dem andern gewaschene Erythrocyten, so ist im ersteren die Zahl der Bakterien eine viel geringere als im zweiten. Dies betrachtet Vf. als einen neuen Beweis für die antixenische Aufgabe der Thrombocyten. (C. r. soc. de biologie 85. 745—47. 22/10. [8/10.\*] 1921. Brüssel, Therapeut. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Kyoyetsuro Fujitwara, *Über die Herkunft des Präcipitates bei der Präcipitinreaktion*. Da durch Vorbehandlung mit gewaschenem spezifischen Präcipitat Antikörper sowohl gegen das Antigen als gegen das Präcipitin erzeugt werden können, hält Vf. für erwiesen, daß beide an der B. des Präcipitates beteiligt sind. (Mitt. a. d. med. Fak. der Kais. Kyushu-Univ. 5. 325—34. 1920. Fukuoka [Japan]; Ber. ges. Physiol. 10. 147. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

M. Gulino, *Verhalten der für Typhus spezifischen Serumagglutination und der relativen Gruppenserumagglutinationen in Bezug auf verschiedene Einflüsse physikalischer und chemischer Natur*. Es wurde das Verh. bei verschiedenen Konz. von NaCl, Erhitzung (56° und darüber), Inaktivierung mit anderen Mitteln, Ansäuern und Alkalinisieren untersucht. Fast in jeder Art der Beeinflussung fand sich eine Aufhebung der Gruppenrk. von agglutinierendem Typhusserum schon unter Bedingungen, bei denen die spezifische Bk. nicht beeinflußt wird. (Ann. d'Ig. 31. 160



bis 167. 1921. Palermo, Univ., Ist. d'Ig.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 146. Ref. JASTROWITZ.) SPIEGEL.

E. Weil und Th. Gruschka, *Über die Bildung von X 19-Agglutininen beim Kaninchen nach Infektion mit Kaninchenfleckfiebertivirus*. Das Gehirn fleckfieberinfizierter Kaninchen erzeugt bei Kaninchen Agglutinine gegen X 19, doch ist die Titerhöhe geringer als nach Infektion mit dem Gehirn infizierter Meerschweinchen. Durch Vers. an Kaninchen u. Meerschweinchen wird nachgewiesen, daß die Höhe der Agglutination einerseits von der Antigenmenge, andererseits von der Antikörpererzeugung benutzten Tierart abhängt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. 33. 207—15. 7/12. [1/7.] 1921. Prag, Hyg. Inst. d. Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

E.-G. Lundberg, *Über die Lichtempfindlichkeit des Komplements*. Ebenso wie durch die Wärme wird das Komplement durch das Licht in seiner Wirkungsweise nach dem Gesetz der monomolekularen Rkk. gehemmt. Wie bei anderen photochemischen Rkk. hat die Höhe der Temp. zwischen 26° und 46° nur wenig Einfluß auf die Geschwindigkeit der Abschwächung. Während der Belichtung wird die Opalescenz der Serumlg. stärker, und die Fl. färbt sich tiefbraun. (C. r. soc. de biologie 85. 758. 22/10. [7/10.\*] 1921. Kopenhagen, Serotherapeut. Inst. des Staates.) SCHMIDT.

R. Brinkman und H. Wastl, *Studien zur Biochemie der Phosphatide und Sterine*. IV. *Über die Bedeutung des Verhältnisses Cholesterin-Lecithin der Körperchenoberfläche für die Stabilität der Blutkörperchensuspension und für die natürliche Hämolyse*. (III. vgl. BRINKMAN u. VAN DAM, Biochem. Ztschr. 108. 61; C. 1920. III. 733.) Um die vergleichenden Bestst. der Senkungsgeschwindigkeit mit Menschenblut ausführen zu können, wurde eine Mikromethode ausgearbeitet, bei der Röhren von 6 cm Länge u. genau 1,5 mm Durchmesser mit Marke für 0,1 ccm genau parallel unter einem Winkel von 45° gehalten werden. Der allgemein angenommene Parallelismus von Agglutination u. Senkung besteht nicht mehr bei etwas größerer Agglutination, z. B. in hitzeinaktiviertem Serum. Für die Agglutinationsfähigkeit sind in erster Linie wichtig Größe und Ladung der Körperchen, die Oberflächenspannung zwischen ihnen und dem Suspensionsmedium u. die DE. der Substanzen, welche die Ladungsoberfläche trennen. Daneben ist die kolloidchemische Zus. der Körperchenoberfläche (als Träger der elektrischen u. capillaraktiven Eigenschaften) von ausschlaggebender Bedeutung. In Salzlgg. verlieren die Körperchen ihre spezifische Senkungsgeschwindigkeit, weil die Oberflächenkolloide ausgespült werden; durch Zufügung der gesamten Oberflächenlipide zu der Salzlg. erhalten die Körperchen ihre Agglutinationsfähigkeit vollkommen zurück. Die Oberflächenlipide können durch spezifische Extraktion nach BANG in eine Cholesterin- und eine Phosphatidfraktion zerlegt werden, die zusammen die Agglutinationsfähigkeit wieder herstellen, während die Phosphatide allein Hämolyse bewirken. (Biochem. Ztschr. 124. 25—36. 21/11. [13/6.] 1921. Groningen, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

J. Forssman, *Zur Chemie der Wassermannreaktion*. II. (I. vgl. Biochem. Ztschr. 121. 180; C. 1921. III. 1046.) Der Inhalt deckt sich mit demjenigen einer bereits referierten Veröffentlichung (C. r. soc. de biologie 85. 828; C. 1922. I. 222). (Biochem. Ztschr. 124. 185—91. 21/11. [28/9.] 1921. Lund [Schweden], Pathol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Joseph V. Klauder und John A. Kolmer, *Die Wassermannsche Reaktion mit Sekreten, Transsudaten und Exsudaten bei Syphilis nebst einer Bemerkung über die Herkunft des komplementbindenden Antikörpers*. (Vgl. Journ. of the Amer. med. assoc. 76. 102; C. 1921. III. 251.) Bei den untersuchten Syphilitikern reagierten die Sera sämtlich positiv, Milch in 3 von 19, Speichel in 1 von 20, Sperma 1 von 13, Vorderkammerwasser stets negativ, Exsudate und Transsudate sämtlich positiv, auch in Stärke gegenüber dem Blutserum nicht wesentlich verschieden. Vfl. schließen



daraus, daß die Reagine auch örtlich gebildet werden können. (Journ. of the Amer. med. assoc. 76. 1635—39. 1921. Philadelphia, Dermatol. Res. Inst.; Ber. ges. Physiol. 10. 151. Ref. EICKE.) SPIEGEL.

**T. Taniguchi**, *Untersuchungen über heterophile Antigene und Antikörper. I. Die spezifische Affinität heterophiler Antikörper zu bestimmten Gewebslipoiden.* Die heterophilen Receptoren sind in den Lipoiden der Antigene enthalten. Sie sind l. in A: und Ä., nicht in Aceton (Lecithinfraktion). Die Lipoide aus nicht heterophilen Organen geben mit heterophilen Antikörpern keine Rk. Die Lipoide aus heterophilem Antigen geben mit heterophilen Antikörpern drei charakteristische Rkk.: Bindung des Antikörpers, Komplementfixierung und Präcipitation. Der Hämolysegehalt eines heterophilen Antiserums entspricht quantitativ dem Gehalt an Präcipitinen und komplementbindenden Antikörpern. Dies spricht dafür, daß es sich um einen einzigen einheitlichen Antikörper handelt. Die verschiedenen Rkk. verlaufen übereinstimmend ebenso gut bei 5° wie bei 37°. Die heterogenetischen Lipoide reagieren etwas stärker in langsam hergestellten, stark getrüben als in schnell hergestellten, weniger trüben Extraktverdünnungen. Zusatz von Cholesterin verstärkt die spezifischen Rkk. Zwischen dem Antikörperbildungsvermögen und der Reaktionsfähigkeit in vitro bestehen erhebliche Unterschiede. Die in A. l. Lipoide bilden beim Kaninchen so gut wie keine Antikörper, ebensowenig die nach der Extraktion der Lipoide verbleibenden Rückstände. Vermutlich ist nur das Bindungsvermögen an die Lipoide geknüpft, während die Fähigkeit, im Tiervers. Antikörper zu bilden, einen Lipoid-eiweißkomplex voraussetzt. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 217—40. 241—56. 1921. London, Middlesex Hosp. Glasgow, Univ., Pathol. Dep.; Western Infirm.) SCHIFF.\*\*

**Fritz v. Gutfeld**, *Die Hitzebeständigkeit gebundener Antikörper. (Hämolysestudien I.)* Die bindende Funktion von Pferdeniere, Meerschweinchenfleisch und Hammelblut bleibt auch bei Erhitzen auf 120° voll erhalten, wird bei Hammelblut durch 160—180° in 15 Min. geschwächt, durch 200° in 15 Min. aufgehoben, während sie bei Pferdeniere erst durch 200° in 30 Min. Abschwächung und in 60 Min. Aufhebung erfährt. Das damit gewonnene *Organantiserum* zeigt bei 62° in 15 Min. keine Veränderung, bei 65° Abschwächung, bei 70° in 5 Min. Erlöschen der hämolytischen Funktion. Der heterogenetische Amboceptor wird durch Erhitzen in gebundenem wie in freiem Zustande in gleicher Weise zerstört. Die Wrkg. auf den gebundenen Amboceptor besteht in Zerstörung seiner komplementophilen und wahrscheinlich auch seiner cytophilen Gruppe. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 197—206. 7/12. [30/6.] 1921. Berlin, Hauptgesundheitsamt der Stadtgem.) SPIEGEL.

**E. Friedberger**, *Notiz zur Arbeit von v. Gutfeld: „Die Hitzebeständigkeit gebundener Antikörper“.* Vf. führt die Ergebnisse v. GUTFELDS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 197; vorst. Ref.) wie früher schon diejenigen anderer Untersucher, auf ungenügende Absättigung des Antigens zurück. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 292—94. 295—96. 7/12. 1921. Greifswald, Hygiene-Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**F. v. Gutfeld**, *Bemerkungen zu vorstehender Notiz des Herrn Friedberger.* Vf. weist die Erklärungsverss. FRIEDBERGERS (vorst. Ref.) als für seine Verss. nicht zutreffend zurück, durch die er vielmehr die Frage der *Thermoresistenz* des gebundenen *Organantiserums* für erledigt hält. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 294—95. 296. 7/12. 1921.) SPIEGEL.

**L. E. Walbum**, *Über die Wirkung, die das Manganochlorid und andere Metallsalze auf die Bildung von Diphtherieantitoxin und von Agglutininen des Bacterium coli ausüben.* Ziegen wurden gegen Colibacillen immunisiert, und ihnen dann zu einer Zeit, in der die Immunitätsstärke im Abnehmen begriffen ist, 25 cem



$\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von  $MnCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$  injiziert mit dem Erfolg, daß der Immunitätstiter wieder erheblich anstieg. Ebenso erhält man bei Pferden, die gegen Diphtheriebacillen immunisiert sind, nach Injektionen von  $MnCl_2$  eine erhebliche Vermehrung der Antitoxine im Blut. (C. r. soc. de biologie 85. 761—64. 22/10. [7/10.\*] 1921. Kopenhagen, Serotherapie. Inst. des Staates.) SCHMIDT.

**Glöckner**, *Ist die Immunität beim infektiösen Verkalben auf baktericide Stoffe zurückzuführen?* Die Immunität beim infektiösen Verkalben beruht mindestens zum Teil auf der Ggw. baktericider Stoffe im Serum. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 627—29. 3/12. 1921. Dresden, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) BORINSKI.

**Georg Hirsch**, *Ist das Kochsche Tuberkulin instande, Tuberkel zu beseitigen?* Beschreibung zweier Fälle, aus denen hervorgeht, daß die Wrkg. des Tuberkulins spezifisch ist. Es tötet im Tuberkel die Bacillen ab u. bringt ihn damit zur Rückb. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1467—68. 12/12. 1921. Halberstadt.) BORINSKI.

**A. Jesionek**, *Die Selbstheilung des Skrofuloderma und tuberkulöse Immunstoffe.* Die Selbstheilung skrofulodermatischer Krankheitsherde beruht auf chemischen Stoffen, deren Entstehung innerhalb der Krankheitsherde im Wesen des Krankheitsprozesses begründet liegt. Sie kommen dadurch zustande, daß die Ektotoxine der Tuberkelbacillen mit dem Granulationsgewebe, besonders mit den neugebildeten embryonalen Bindegewebszellen eine chemische Rk. eingehen. (Münch. med. Wchschr. 68. 1509—14. 25/11. 1921. Gießen.) BORINSKI.

**H. Vincent**, *Über die Impfung der Menschen gegen bakterielle Ruhr.* Bericht über erfolgreiche Anwendung der vom Vf. angegebenen Vaccine (Rev. d'Hyg. 42. 657; C. 1921. I. 472) bei zwei Epidemien. (C. r. soc. de biologie 85. 965—67. 26/11. 1921.) BORINSKI.

**Fritz Baerwolf**, *Therapeutische Erfolge bei Vaccinotherapie und Protoplasmaaktivierung der pyorrhoeischen Diathese.* Bericht über günstige Erfahrungen mit SEITZscher „multivalenter Vaccine“ bei Alveolarpyorrhoe. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1358—61. 14/11. 1921. Leipzig, Hyg. Inst. u. zahnärztl. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

**Pierre Mauriac, Pauzat und L. Servantie**, *Experimentaluntersuchungen über intrapulmonale Seruminjektionen.* Bei Hunden ruft Einspritzung von Antipneumokokkenserum in die Lungenlappen nur an der Injektionsstelle begrenzte Gewebszerstörungen hervor. Das Allgemeinbefinden ist wenig gestört. Gleiche Erfahrungen macht man beim Menschen. (C. r. soc. de biologie 85. 919—21. 19/11. [8/11.\*] 1921. Bordeaux, Lab. des Krankenh.) MÜLLER.

**E. Friedberger und K. Oshikawa**, *Über die Wirkung der Einspritzung von Serum, Toxinen und anderen Giften in die Carotis zentralwärts bei verschiedenen Tierarten.* Die Ergebnisse der Vff. sind die folgenden: 1. Giftige Antihammel-Kaninchensera, in die Carotis nach dem Herzen zu eingespritzt, geben nicht das bei intravenöser Einspritzung zu beobachtende Symptomenbild der Anaphylaxie, sondern einen wesentlich abweichenden Symptomenkomplex. — 2. Die charakteristische Giftwrkg. ist den isogenetischen wie den heterogenetischen hammelhämolytischen und den Antiziegenblutseris eigen. — 3. Giftigkeit und hämolytischer Titer sind einander nicht parallel. — 4. Gewisse Phänomene (Augenstellung, Rollbewegungen usw.) sind konstant. — 5. Die Angriffsstelle des Serums bei karotozentraler (zum Herzen hin) Injektion zu erkennen, müssen Unterbindungsverss. u. Einspritzungen in Aorta, Herz, Gehirn vorgenommen werden. — 6. Alter der Tiere und Vagusdurchschneidung haben keinen Einfluß auf das Symptomenbild; Narkose nur einen unsicheren. — 7.  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Serums auf  $70^\circ$  schwächt dessen giftige Wrkg., die auf  $80^\circ$  zerstört sie. — 8. Bei Dialyse geht die karotozentrale Wrkg. des Giftes in die Albuminfraktion. — 9. Bei Unters. der Beziehungen zur Anaphylaxie läßt sich eine passive Präparierung nicht hervorbringen. Mit n. Kaninchenserum präparierte Meerschweinchen sind nicht empfänglicher für die karotozentrale



Einspritzung des Kaninchenantisera. Antianaphylaxie durch intrakarotale Vorbehandlung mit untertödlichen Dosen wird nicht sicher gegen die intrakarotale Reinjektion erzielt. Vorbehandlung mit n. Kaninchenserum löscht die Symptome nicht aus. — 10. Die giftige Komponente des Antisera wird von Blutkörperchen des Meerschweinchens gebunden, aber nicht von denen des Kaninentypus (Mensch, Rind). — 11. Am Lungengewebe findet keine Bindung statt. — 12. Außer Antihammelblut-Kaninchenserum sind auch eine Reihe anderer Antisera giftig. — 13. Größere Dosen n. Sera machen die gleichen Folgen wie die Antisera. — 14. Die lähmende Wirkung des Schlangengiftes verdeckt dessen gleiche Wirkung. — 15. Chem. Gifte haben bei gleicher Anwendung nicht dieselben Symptome wie giftige Sera. — 16. Das giftige Antiserum greift nicht am Kleinhirn, sondern am verlängerten Mark an. — 17. Antiserum ist nicht nur für Meerschweinchentypus, sondern auch für Kaninchen und Taube giftig. — 18. Bindung ist auch an anorganische Adsorbentien (Kaolin) vorhanden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 48—110. 4/11. [25/5] 1921. Greifswald, Hygien. Inst.) RAWITZ.

Géza Hetényi, *Diabetes mellitus und Urobilinogenurie*. Bei keinem der beobachteten Diabetesfälle war Urobilinogenurie nachweisbar. Man kann daher beim Diabetes eine mit Hypofunktion einhergehende Leberläsion nicht annehmen. Es scheint ferner, daß das Zustandekommen der Urobilinogenurie beim Diabetes erschwert ist. (Berl. klin. Wchschr. 58. 1462—63. 12/12. 1921. Budapest, III. Med. Univ. Klin.) BORINSKI.

M. X. Sullivan und Paul B. Dawson, *Phenole im Urin bei Pellagra*. (Vgl. SULLIVAN, STANTON und DAWSON, Arch. of internal med. 27. 387; C. 1921. III. 743.) Nur bei 3 von 16 Pellagrakranken war der Phenolgehalt des Harnes vermehrt, dagegen bei 12 der Indicangehalt, was für Fäulnisvorgänge in den höheren Darmabschnitten zu sprechen scheint. (Arch. of internal med. 28. 166—72. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 94. Ref. KÜLZ.) SPIEGEL.

L. Stern, *Die Cerebrospinalflüssigkeit in ihren Beziehungen zum Blutkreislauf und zu den nervösen Elementen des Zentralnervensystems*. Aus dem Blutkreislauf gehen in den Liquor und das Nervenparenchym gewisse Salze (NaBr, Na Salicylat, NaCNS) und einzelne Alkaloide (Strychnin, Morphin, Atropin) mit großer Konstanz über, wobei die Konz. in bestimmtem Verhältnis zu derjenigen im Blute stehen. Andere Substanzen (NaJ, Curare, gewisse Farbstoffe) gehen nicht in den Liquor, ebensowenig Adrenalin, Gallenfarbstoffe, Antikörper, wohl aber Gallensalze. Da dieses verschiedene Verb. weder durch physikalische noch durch chemische Gesetze erklärt werden kann, nimmt Vf. einen speziellen Mechanismus, eine „hämatoencephalische Barriere“, zwischen Blut einerseits, Liquor und Nervenparenchym andererseits an, der nach eigenen Gesetzen eine Auswahl zwischen den im Blute vorhandenen Substanzen trifft. (Schweiz. Arch. f. Neurol. u. Psychiatr. 8. 215—32. [21/4.\*] 1921. Genf; Ber. ges. Physiol. 10. 91—92. Ref. KLARFELD.) SPIEGEL.

Paul Govaerts, *Notis über die Koagulationsfähigkeit der Cerebrospinalflüssigkeit in drei Fällen von Rückenmarkskompression*. In allen 3 Fällen enthielt das Lumbalpunktat sehr viel Eiweiß (7—10 g) und wenig Formelemente. Seine Gerinnung erfolgte, wie bei Ergüssen der serösen Häute und Gelenke, nicht spontan, sondern erst nach Zusatz von frischem Serum oder Organextrakten. (C. r. soc. de biologie 85. 748—51. 22/10. [8/10.\*] 1921. Brüssel, Hôpital Saint-Jean) SCHMIDT.

Lewis D. Stevenson, *Eine vergleichende Studie über den Zuckergehalt der Spinalflüssigkeit bei Krankheiten des Nervensystems*. Vf. fand bei lethargischer Encephalitis nach SHAFFERS Methode nur 60 mg Zucker in 100 cem Liquor und glaubt, daß bei den früheren Unterss. nach FOLINS Verf. andere reduzierende Substanzen mitbestimmt wurden. (Arch. of neurol. and psychiatr. 6. 292—94. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 91. Ref. BÜRGER.) SPIEGEL.



**Antonio de Castro**, *Über die innere Sekretion der Ovarien. (Zusammenfassende Übersicht.)* Es wird über die Experimentalunterss., die eine spezifische innere Sekretion der Ovarien und einzelner Teile (Corpus luteum, Interstitialzellen) erweisen, und über die therapeutische Verwertung dieser Erkenntnis berichtet. (*La chimica e la medicina moderna* I. Nr. 6—7. 25—29. Okt.-Nov. 1921.) SPIEGEL.

**B. Courrier**, *Über das Vorkommen einer intranucleären Sekretion in dem Epithel der Geschlechtsdrüse bei der Bienenkönigin.* Die von der Bienenkönigin in einer einzigen Begattung aufgenommenen Spermatozoen bleiben 3—4 Jahre in ihrem Spermabehälter lebensfähig. Er hat ein in lebhafter Zellneubildung begriffenes Epithel mit vielen eosinophilen Granulis. Die Sekretion erfolgt vom Zellkern aus. Sie scheint dazu zu dienen, die Spermatozoen lebend zu erhalten. (*C. r. soc. de biologie* 85. 941—43. 19. 11. [10/11.\*] 1921. Straßburg, Histol. Inst.) MÜLLER.

**Otto Raschke**, *Übertragungsversuche mit den in amerikanischen Schweinefleischwaren enthaltenen Trichinen.* Fütterungsverss. mit trichinösem, frisch eingetroffenem amerikanischen Schinken führten zu negativen Ergebnissen. (*Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg.* 32. 75—76. 15/12. 1921. Magdeburg.) BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

**J. G. Lipman und A. W. Blair**, *Stickstoffverluste bei intensiven Ernten.* Über 20 Jahre sich hinziehende Verss. zeigten, daß bei Zusatz von verschiedenen Düngemitteln der N-Gehalt des Bodens sich infolge reicher Ernte meist vermindert, während der C-Gehalt Schwankungen (abhängig von der Art des Düngemittels) unterworfen ist. (*Soil science* 12. 1—19. 1921. New Jersey Agricult. exp. stat.) HAMBURGER.\*\*

**D. J. Hissink**, *Untersuchung von Boden- und Baggererdeproben aus Poldern und Seen östlich der Utrechter Veicht nebst Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Flachmoorböden.* (Vgl. Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 1920; C. 1921. I. 593.) Vf. untersuchte 57 Proben von Bagger- und Legakkerböden (Legakker sind schmale Strecken Landes in nicht abgetroffenen Teilen der Moore, die durch ziemlich breite Gräben getrennt sind.) Die Unters. ergab eine genügende Menge CaO und einen im Vergleich zu anderen Flachmooren nicht hohen  $P_2O_5$ -Gehalt. Die organische Substanz der Moorerde ist nicht imstande, unmittelbar die Stelle des Humus im Boden anzunehmen, sie muß erst weiter zers. werden. Der N-Gehalt war genügend hoch und die N-Substanz genügend humifiziert, so daß nach Trockenlegung der Seen die Nitrifikation schnell zu Ende kommen wird. Einige Probe Baggererde und einige Legakkerböden enthielten sehr kleine Mengen an basischem Ferrisulfat, doch auch so viel CaO und MgO, um die sich bildende  $H_2SO_4$  zu neutralisieren. Nach den Untersuchungsergebnissen kann die Trockenlegung der Seen befürwortet werden. (Verslagen van Landbouwkundige Onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations 24. 1920. Sep. v. Vf.; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 441—44. Dez. 1921. Ref. CONTZEN.) BERJU.

**E. F. Miller**, *Die anorganischen Bestandteile eines Moorbodens verglichen mit den das Moor bildenden Pflanzen.* Unters. der Verluste an anorganischen Bestandteilen bei der Vertorfung einer Schneide, *Cladium effusum*, welche in Florida als einziger Pflanzenbestand viele tausend Acker bedeckt. Der Berechnung der Verluste wurden gleiche Mengen der  $SiO_2$  als unveränderlicher Bestandteil in der Pflanze u. in dem Boden zugrunde gelegt, und dem entsprechend im Schneidegras die ermittelten Werte mit 6,5, bzw. 6,8 multipliziert:



	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N
Boden Nr. 1 . . .	1,95	0,69	3,02	0,43	0,14	0,11	0,13	3,32
Schneidegras, 6,5	1,95	0,72	3,70	0,72	1,04	2,27	0,45	5,20
%ig. Verlust . . .	0,0	4,2	18,4	40,3	86,5	95,1	71,1	36,1
Boden Nr. 2 . . .	2,04	0,60	2,74	0,44	0,19	0,06	0,15	3,84
Schneidegras, 6,8	2,04	0,75	3,88	0,75	1,09	2,38	0,48	5,44
%ig. Verlust . . .	0,0	20,0	29,3	41,3	82,6	97,5	68,7	29,4

(Veröffentl. der Amerikan. Moorgesellsch. 1918; nach Mitteil. des Ver. zur Förderung der Moorkultur im Dtsch. Reiche 1921. 52; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 355—58. Okt. 1921. Ref. RICHTER.)

BERJU.

**E. S. Robinson und E. J. Miller**, *Die Verteilung des Stickstoffs im Moorboden in den verschiedenen Tiefen desselben*. Beziehungen zwischen der Tiefenlage der Probe und dem Gehalt an N und Asche bestehen nicht. Der Gehalt an den nach von SLEEKES Methode bestimmten verschiedenen Gruppen N-haltiger Verbb. zeigte, solange der botanische Charakter der moorbildenden Pflanzen verhältnismäßig gleich blieb, nach der Tiefe hin keine großen Unterschiede. Im Vergleich zu den gewöhnlichen Proteinen enthält Torf einen größeren Prozentsatz von Säureamiden und N. in Huminform und einen kleineren Anteil von basischen und nichtbasischen N-Bestandteilen. Der aufnehmbare N, wie er mit Hilfe der alkal. KMnO<sub>4</sub>-Methode bestimmt wird, zeigt keine regelmäßige Zu- oder Abnahme mit der Tiefe der Ablagerungen. (Veröffentl. der Amerikan. Moorgesellsch. 1918; nach Mitteil. des Ver. zur Förderung der Moorkultur im Dtsch. Reiche 1921. 56; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 358—60. Okt. 1921. Ref. RICHTER.)

BERJU.

**C. A. Whittle**, *Stickstoffverluste und Kalk*. Eine Zusammenfassung des Vf. der Arbeiten amerikanischer Vers.-Stationen über die Beziehungen des Kalkes zum N-Haushalte des Bodens zeigte, daß der Kalk nur dann eine Vermehrung des N im Boden bewirkt, wenn er zu Leguminosen gegeben wird, und diese untergepflegt werden. Bei allen anderen Kulturpflanzen wird nach der Kalkdüngung die N-Wrkg. mehr oder minder abgeschwächt. (Amer. Fertilizer 55. 73—76. 5/11. 1921. Atlanta, Ga.)

BERJU.

**C. S. Scofield**, *Die Wirkung von Alaun auf Silikatkolloide*. Bei Verss., die physikalischen Verhältnisse gewisser Bewässerungsböden zu verbessern, wurde gefunden, daß W. schwer durchlassende Böden, welche nach dem Tröcknen verhärten, durch Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sehr verbessert werden können. Dieses bildet mit l. Silicaten unl. Aluminiumsilicate, wobei entsprechende Mengen von Na, Ca und Mg ausgelaugt werden. Irgendwelche vegetationshemmende Wrkgg. durch Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurden nicht beobachtet. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 438—39. 4/11. [10/10.] 1921. Bureau of Plant Industry.)

• BERJU.

**F. H. Jeter**, *Kann Baumwolle im Baumwollensaaturm-Territorium kultiviert werden?* Mitteilung über erfolgreiche Bekämpfung des Baumwollensaaturmes durch Calciumarsenat (vgl. C. M. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 259; C. 1920. III. 4). Benetzung der jungen Pflanzen mit einer Mischung von 10 lbs Arsenat, 10 Gallonen W., 2 lbs Eiscremepulver (Gelatine) und 2 oz Saccharin vermittelt eines einfachen von FRANK HOLDER in Jefferson, Georgia selbst angefertigten App. 3 Tage nach der ersten Benetzung wurden zahlreiche tote Schädlinge aufgefunden. In Zwischenzeiten von je 5 Tagen wurde die Anwendung des Giftes noch zweimal wiederholt. (Amer. Fertilizer 55. 39—43. 19/11. 1921. Atlanta, Ga.)

BERJU.

**Tacke**, *Die Ergebnisse 10jähriger vergleichender Düngungsversuche auf Marschboden*. Erster Bericht. Mitteilung der durchschnittlichen Ergebnisse der unter der Leitung des Vf. von der Marschkulturkommission in den Jahren 1907—17 angestellten



Düngungsverss. auf Marschboden. (Ernährung d. Pflanze 17. 139—40. 1/11. und 15/11. 1921. Arbeiten der Marschkulturkommission. Berlin 1920.) BERJU.

**A. Jacob**, *Die Bedeutung der schwefelsauren Kalimagnesia für die Moorkultur.* Vergleichende Felddüngungsverss. mit besonderer Berücksichtigung der Mg-Wrkg. zu Kartoffeln auf Moorboden. Die durchweg günstige Wrkg. der Schwefelsauren-Kalimagnesiadüngung ist nach den Ergebnissen der Düngungsverss. vornehmlich der Mg-Wrkg. zuzuschreiben. (Mitteil. des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Dtsch. Reiche 1920. 339. Berlin; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 364—68. Okt. 1921. Ref. WILCKE.) BERJU.

**M. Hoffmann**, *Zur Frage des Phosphatdünger-Problems.* Allgemeine Erörterungen über die Ergebnisse neuerer  $P_2O_5$ -Düngungsverss. (Mitteil. des Vereins zur Förderung der Moorkultur im Dtsch. Reiche 1920. 360. Berlin; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 370—72. Okt. 1921. Ref. WILCKE.) BERJU.

**J. van Dijk**, *Düngungsversuche auf Tabakaatbeeten.* Düngungsverss. zur Entscheidung der Frage, ob die Oben-Aufbringung oder Unterbringung des Düngers vorteilhafter sei, ergaben, daß in 82% das Unterbringen bessere Resultate ergab als das Obenaufliessenlassen, 18% ergaben ungefähr gleiche Resultate und in keinem Falle konnte das Umgekehrte festgestellt werden. Beste N-Wrkg. zeigten 10,5 g  $(NH_4)_2SO_4$  pro qm. Im allgemeinen ist das beste Verhältnis N und  $P_2O_5$  1:3. K scheint nur in kleinen Mengen nötig zu sein. Die angewandten Kalidünger: Kieselsaures Kali, Kali-Magnesia und  $KHCO_3$  erwiesen sich dem K der Tabakasche als gleichwertig. (Mededeelingen van het Deli Proefstation te Meden-Sumatra [2.] 8; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 368—70. Okt. 1921. Ref. CONTZEN.) BERJU.

**J. van Dijk**, *Düngungsversuche zu Tabak im Jahre 1919.* Düngungsverss. mit  $(NH_4)_2SO_4$ , Superphosphat und Tabakasche. Wie schon früher festgestellt wurde (vgl. BIED. Zentralblatt 50. 368; vorst. Ref.) ist das beste Verhältnis zwischen N u.  $P_2O_5$  1:3 bis 4. Sowohl an Ertrag u. Qualität des Tabaks zeitigte die stärkste Düngergabe das beste Ergebnis. Ein Überschuß von  $P_2O_5$  als Superphosphat gegeben wirkte schädlich auf das Wachstum der Pflanzen. (Mededeelingen van het Deli Proefstation te Meden-Sumatra [2.] 14; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 50. 445 bis 446. Dez. 1921. Ref. CONTZEN.) BERJU.

**E. Haselhoff**, *Gründüngung auf leichtem und schwerem Boden.* Vortrag über die Bedeutung der Gründüngung als N-Quelle für die Ernährung unserer Kulturpflanzen und als Mittel zur Besserung der physikalischen Beschaffenheit des Bodens, sowie Zusammenfassung der neueren Erfahrungen über die Auswahl der Gründüngungspflanzen und die praktische Ausführung der Gründüngung selbst. (Landw. Ztg. 70. 407—18. 1/11. und 15/11. 1921. Harleshausen.) BERJU.

**Robert Lance**, *Über die Verwendung von farbigen Gittern, um die Kryptogamenerkrankungen der höheren Pflanzen zu bekämpfen.* Mit Hilfe von Ca-Salzen, Kaolin oder Talk als Farbstoffträgern lassen sich auf Pflanzenteilen feine Schichten herstellen, die, ohne dem Pflanzenwachstum zu schaden, durch ihre Ausstrahlungen die Mikroorganismen vernichten. Besonders geeignet sind Ultramarinblau, -grün oder -violett. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1201. 9/5.\* 1921.) SCHMIDT.

**Robert Lance**, *Über ein Schutzmittel gegen Kryptogamen.* Die Fähigkeit der Zn-Salze, mit Farbstoffen Doppelsalze zu bilden, wird benutzt, um Schutzmittel der Pflanzen gegen Kryptogamen herzustellen. Vf. gibt die genaue Vorschrift zur Darst. eines solchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1201—2. 9/5.\* 1921.) SCHM.

**J. de Lorgues**, *Der Cocosbaum und seine Feinde.* Die dem Cocosbaum schädlichen Insekten sind zusammengestellt. (La Parfumerie moderne 14. 245—48. November 1921.) STEINHORST.

**Carl Sohlerholz**, *Über Vertilgung von Insektenschädlingen.* Die Wrkg. der Blausäure auf Insekten, kann man auf die 3—4fache erhöhen, wenn man den



O-Gehalt der Luft um etwa 15—20% erniedrigt. (Österr. Chem.-Ztg. 24. 166. 15/11. 1921. Wien.) JUNG.

A. Morettini, *Über die Wirksamkeit pulverförmiger Mittel gegen den Brand des Getreides.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. 53. 399; G. 1921. I. 475.) Bericht über Reizverss. mit Lsgg. von  $\text{CuSO}_4$ , mit pulverisiertem  $\text{CuCO}_3$  und einem „Caffaro“-Pulver in verschiedenen Konz. Es ergab sich hierbei, daß  $\text{CuSO}_4$  in  $\frac{1}{3}\%$ ig. Lsg. bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Behandlung und fortschreitender Neutralisation mit  $\text{CaO}$  keinen Einfluß auf Keimkraft und Keimenergie ausübt, desgl. eine Behandlung mit 2—6‰ von obigen Pulvern. Die Desinfektion ist hierbei bei  $\text{CuSO}_4$  bedeutend höher und genügt bei den Pulvern erst bei 10—15‰. Caffaropulver, mit W. zur  $\frac{1}{3}\%$ ig. Lsg. angeschlemmt, wirkt genau so stark wie  $\text{CuSO}_4$  gleicher Konz. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 293—315. [Juli.] 1921. Perugia, Landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

G. D'Ippolito, *Über die Düngung von Getreide.* Vf. berichtet über Düngungsverss. bei Getreide durch Einlegen des Saatgutes in eine Nährstofflg. vor der Aussaat. Die Resultate lassen keine exakten Schlüsse zu. Bei Nitraten scheinen sogar Schädigungen vorzukommen.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  hat scheinbar gut gewirkt. Die bei  $\text{MnSO}_4$  beobachtete stimulierende Wrkg. ist beachtenswert, so daß die Verss. wiederholt werden sollen. (Staz. sperim. agrar. ital. 54. 248—56. [Aug.] 1921. Modena, Landwirtschaftl. Vers.-Station.) GRIMME.

Andrew C. Mc Candlish, *Die Benutzung von Baumwollsamemehl zur Steigerung des Prozentgehaltes von Fett in der Milch.* Die Wirksamkeit des Baumwollsamemehls hängt davon ab, welcher Bestandteil des Futters durch jenes ersetzt wird (bei Einsatz für Leinsamen und Kleie kein deutlicher Einfluß, für gestoßenes Korn Tendenz zur Zunahme der Milchfettmenge), ist ferner individuell verschieden. Sie ist vielleicht durch einen Reiz auf die Milchdrüsenzellen, vielleicht durch einen solchen auf den allgemeinen Stoffwechsel zu erklären und kommt wohl den Eiweißbestandteilen zu. (Journ. of dairy science 4. 310—33. 1921. Ames [Iowa], Iowa agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 10. 56—57. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

Stanley Combs und R. S. Curtis, *Die Wirkung von Baumwollsamemehl auf das Wachstum und die Fortpflanzung von Kühen.* Während bei Fütterung mit Baumwollsamemehl nebst Baumwollsamenschalen oder gestoßenem Korn oder mit Rüben die Tiere meist im Laufe eines Jahres starben oder die Fütterung wegen Schwäche abgebrochen werden mußte, in der Zeit geborene Kälber schwach und zum Teil blind waren, gediehen ältere Kälber, die neben Baumwollsamemehl (1% des Lebendgewichtes) Hafer oder Leinsamen und Weizenkleie erhielten, gut und waren die von ihnen geworfenen Kälber gut entwickelt. (Journ. of dairy science 4. 334—41. 1921. West Raleigh [North Carolina], North Carolina agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 10. 57. Ref. LOEWY.) SPIEGEL.

## F. Bibliographie.

Gunther, B. T., *Early science in Oxford.* Part 1: Chemistry. London 1921. 8. (10 s. 6 d.)

Hantzsch, A., und Reddelin, G., *Die Diazoverbindungen.* Berlin 1921. gr. 8. IV u. 119 SS. Mark 39.

Helmholtz, Herm. v., *Schriften zur Erkenntnistheorie.* Herausgegeben u. erläutert von P. HERTZ und M. SCHLICK. Berlin 1921. gr. 8. IX und 175 SS. mit 2 Figuren. Mark 45.

(Zur Hunderijahrsfeier seines Geburtstages.)

Kaufmann, P., *Lehrbuch der Chemie für Mediziner u. Biologen.* Teil 1: Anorganische Chemie. Leipzig 1921. 8. Mit 21 Figuren. Mark 30.