

A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

Eduard Färber, *Das Kontinuitätsprinzip in der Chemie*. Vf. erörtert die Geltung und Bedeutung des *Stetigkeitsprinzips* in der Chemie. (Naturwissenschaftl. Wochenschrift 36. 705—09. 11/12. 1921. Mannheim. Sep. v. Vf.) JUNG.

A. Wendler, *Ein Versuch zur Messung des mechanischen Wärmeäquivalents*. Als Achse für die aus zwei durch Stifte miteinander verbundenen Korken bestehende Reibungswalze, um die zwei gegensinnig verlaufende Schnüre geschlungen sind, dienen die Gefäße von zwei gleichartigen horizontal in unveränderlicher Lage gehaltenen Thermometern, auf welche somit die Reibungswärme unmittelbar übertragen wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 248—49. November 1921. Erlangen.) BÖTTGER.

B. Bavink, *Moderne Atomistik im Unterricht*. Vf. tritt für eine eingehendere Berücksichtigung der modernen Atomistik im Schulunterricht ein. Er zeigt, wie durch Kürzungen des Lehrstoffs im physikalischen und chemischen Unterricht für sie Raum gewonnen werden kann und welche ihrer Teile im Unterricht zu behandeln sind. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 241—48. November 1921. Bielefeld.) BÖTTGER.

Karl Rosenberg, *Ein Vorlesungsversuch über das Wärmeleitungsvermögen des Wassers*. Die Außenseite von zwei Reagensgläsern wird mit je zwei Streifen einer thermoskopischen Substanz (Ag_2HgJ_4 u. Cu_2HgJ_4 , mittels der Lsg. von Dammarharz in Terpentinöl befestigt) versehen. In den die Gläser verschließenden Pfropfen werden zwei $1\frac{1}{2}$ mm dicke Cu-Drähte befestigt, an deren unteren Enden je eine aus Neusilberdraht hergestellte Spirale horizontal angelötet ist. Die eine von ihnen befindet sich etwa 2 cm unter dem Spiegel des die Reagensgläser erfüllenden W., die andere in der Nähe des Bodens. Beim Hindurchleiten des Stromes ändert sich in dem ersteren Glas die Farbe des Anstrichs in dem oberen Teil sehr schnell, jedoch nur sehr langsam in dem übrigen Teil; in dem zweiten Glas erfolgt dagegen die Farbenänderung langsam, dann aber in dem ganzen Reagensglas. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 253—54. November 1921. Graz.) BÖTTGER.

Keefer, *Über die Bestimmung des Brechungsindex von Flüssigkeiten im Schülerpraktikum*. Vf. gibt eine einfache Methode zur Best. des Brechungsindex von Fll. Die ausgeführten Schülerübungen erstrecken sich auf die Unters. von Brunnenwasser, 90%ig. A. und α -Monobromnaphthalin (Handelsware). (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 266—67. November 1921. Reutlingen.) BÖTTGER.

W. Franck, *Darstellung von Aluminiumcarbid im Unterricht*. In eine flache eiserne Schale wird das Gemenge von 5 Teilen Al- und 2 Teilen Kohlepulver geschüttet und in der Nähe der oberhalb der Mitte der Schale befestigten beiden Kohlestäbe etwas aufgehäuft. Erzeugt man zwischen diesen den Lichtbogen, so erfolgt die Verb. der beiden Elemente. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 270. November 1921. Hamburg.) BÖTTGER.

L. Jauch, *Die Maßeinheiten*. Systematische Übersicht über die Entw. der Maßeinheiten nach dem c-g-s-System u. Zusammenstellung der geltenden Einheiten. (Chaleur et Ind. 1. 69—74. April 1920.) SCHROTH.

Leon W. Parsons und O. G. Wilson jr., *Über die Faktoren, welche die Beständigkeit und Umkehrung von Öl-Wasseremulsionen beeinflussen*. Nach Besprechung

einer schematischen Darst. über die Zusammenhänge zwischen W.-Ölemulsionen u. Öl-W.-Emulsionen berichten Vff. über ihre Verss. zur Umkehrung beider durch Zusatz von Salzen, bezw. Stabilisierung der Emulsionen durch geeignete organische Zusätze. Als umkehrende Salze kommen vor allem $MgSO_4$, $MgCl_2$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und $FeCl_3$, als aussalzende Na_2SO_4 , $NaCl$ und NaJ in Frage. Als bestes Stabilisierungsmittel erwies sich Amylen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1116—23. Dez. [6/9.*] 1921. Cambridge [Mass.], Technol. Inst.) GRIMME.

H. Freundlich, *Bemerkungen zu den Abhandlungen von Heinrich Herbst über Adsorptionskohle*. Zu den Arbeiten von HERBST (Biochem. Ztschr. 115. 204. 118. 103; C. 1921. III. 390. 1922. I. 163) bemerkt Vf., daß sie aus entsprechenden Unterss. des Kaiser WILHELM-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie hervorgegangen sind und daß auch eine Reihe anderer Herren an ihnen beteiligt waren, was HERBST zu erwähnen unterlassen hat. Die Verss. für die 2. Abhandlung gingen allerdings weitgehend von eigenen Plänen HERBSTs aus. (Biochem. Ztschr. 124. 298. 21/11. [9/9.] 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. für phys. Chemie und Elektrochemie.) SCHMIDT.

H. Zocher, *Über Sole mit nichtkugelförmigen Teilchen*. Die Strömungsdoppelbrechung und der Pleochroismus, die DIESELHORST, FREUNDLICH und LEONHARDT (Elster-Geitel-Festschrift 453; C. 1916. II. 460) an V_2O_5 -Solen entdeckt haben, werden an mehreren Solen dieser Art untersucht und neu nachgewiesen an Seifenlsgg., Tonsuspensionen und Solen von $AgCNO$, Benzopurpurin, Primulin, alizarinsulfosaurem Na, Alizarin, p-Azoxypheitol, p-Azoxyanisol, Anthrazen, Cerasinorange und Anilinblau. An Suspensionen kolloidaler Teilchen in Gasen ließ sich Strömungsdoppelbrechung nicht nachweisen. Die Versuchsanordnung bestand in der Hauptsache aus einem Glasplattensalz als Polarisator und einem Nicol, zwischen denen die Sole untersucht wurden. Als Ursache der Erscheinungen betrachtet Vf. mit obigen Autoren die Stäbchenform — in gewissen Fällen auch Blättchenform — der kolloidalen Teilchen. Die Strömungsdoppelbrechung ist eine Funktion des Geschwindigkeitsgefälles der Strömung, sie wächst mit der Konz. und den Dimensionen der Teilchen und mit abnehmender BROWNScher Bewegung. Änderungen der Strömungsdoppelbrechung gestatten also ceteris paribus Schlüsse auf Dimensionsänderungen der Kolloidpartikel. Beim Aufsaugen des V_2O_5 -soles in eine Pipette verhält sich die Strömung im parallelen Licht wie ein optisch positiver einachsiger Krystall im konvergenten Licht und zeigt auch positiven Pleochroismus (absorbiert den außerordentlichen Strahl stärker). Die Erscheinungen an einem im Sol erzeugten Wirbel weisen weitgehende Analogien mit den Achsenbildern optisch negativer einachsiger Krystalle auf. Das bei Wirbeln auftretende dunkle Kreuz ist gegen die Polarisationsrichtungen oft stark verdreht; in diesem Falle stimmt also die Strömungsrichtung nicht mit einer der Hauptschwingungsrichtungen überein, da die kolloidalen Stäbchen nicht in konzentrischen Kreisen, sondern spiralig angeordnet sind. Die Übereinstimmung des Kreuzes mit den Polarisationsrichtungen bei Wirbeln in alten V_2O_5 -Solen und Seifenlsgg. wird auf die Biegsamkeit der Teilchen zurückgeführt. Eine einmal vorhandene Doppelbrechung in V_2O_5 -Solen verschwindet um so langsamer, je älter und konz. sie sind. Hochkonz. alte V_2O_5 - und Benzopurpurinsole zeigen die gleiche dauernde Doppelbrechung wie die kristallinen Fll. durch mechanisches Gleichrichten kann man bei diesen Solen, die bei kristallinen Fll. als erzwungene Homöotropie bezeichnete Erscheinung herbeiführen. Bei nachträglich verd. alten Solen nimmt das Vermögen der Strömungsdoppelbrechung mit der Zeit stark ab, was auf einer Aufteilung der zusammengesetzten Partikel der alten konz. Sole beruht. Der Eindampfungsrückstand eines strömungsdoppelbrechenden V_2O_5 -Soles wurde von JANCKE nach der DEBYE-SCHERRERSchen Methode röntgenspektrographisch aufgenommen und zeigte das gleiche nur etwas ver-

waschenere Diagramm wie aus einer Schmelze auskristallisiertes V_2O_5 . Die Elementarteilchen des kolloidalen V_2O_5 sind demnach kristallisch. Das WO_3 -Sol zeigt Pleochroismus, obwohl es farblos ist. Diese Erscheinung beruht auf einer verschieden starken diffusen Zerstreuung des in verschiedenen Ebenen schwingenden Lichts infolge der Form der kolloidalen Teilchen oder infolge von Eigendoppelbrechung der Teilchen und wird vom Vf. als Dityndallismus bezeichnet. Erstere Ursache muß einen positiven, letztere kann auch einen negativen Dityndallismus bewirken. $AgCNO$ -Sole zeigen tatsächlich negativen Dityndallismus. Die Partikel des von REINDERS hergestellten PbJ_2 -Sole sind optisch negativ, das Sol zeigt aber eine optisch positive Strömung. Die Partikel bestehen also aus Blättchen, die sich mit ihrer Symmetrieachse senkrecht zur Strömungsrichtung stellen. Cerasinorange-sol zeigt negative Doppelbrechung und positiven Pleochroismus, befolgt also nicht die BABINETSche Regel. Das Vorzeichen der Doppelbrechung in Seifenlsgg. variiert mit dem Alter und der Konz. Dieser Vorzeichenwechsel wird, ebenso wie der von SCHMAUSZ an $Fe(OH)_3$ -Solen im Magnetfeld beobachtete, dadurch erklärt, daß die stäbchenförmigen Partikel beim Wachstum des Kolloids in blättchenförmig übergehen, erstere aber sich mit ihrer Symmetrieachse parallel, letztere senkrecht zur Strömungsrichtung stellen müssen. An Benzopurpurinsolen wurde der Einfluß von Erhitzen und Abkühlen, Ausfällen durch Elektrolytzusatz und Peptisieren näher geprüft. Im Magnetfeld stellen sich die Benzopurpurinstäbchen senkrecht zu den Kraftlinien, wie durch Kompensation einer im Magnetfeld erzeugten Doppelbrechung nachgewiesen wurde. Benzopurpurin verhält sich also diamagnetisch im Gegensatz zum paramagnetischen V_2O_5 . Durch Eingießen alkoh. Anilinblaulsgg. in W. hergestellte Sole zeigen beim Strömen starke negative Doppelbrechung im Rot und positive im Blau. Die durch ein Magnetfeld erzeugte optische Anisotropie hat entgegengesetzte Vorzeichen, d. h. die Kolloidteilchen stellen sich senkrecht zu den Kraftlinien. Dagegen stellen sie sich parallel zu den elektrischen Kraftlinien. Allgemein ist die elektrische und magnetische Doppelbrechung, besonders die der V_2O_5 -Sole, gut geeignet, den Verlauf der betreffenden Kraftlinien direkt sichtbar zu machen.

Die Beobachtungen des Vf. stützen die Theorie von DIESELHORST u. FREUNDLICH (Physikal. Ztschr. 16. 424; C. 1916. I. 943.), nach der das Wachstum nichtkugelliger Kolloidteilchen nicht in einer Krystallisation, sondern in einer Aneinanderlagerung nicht kugelliger Primärteilchen in Parallelstellung besteht. Doch können diese Primärteilchen sehr wohl kristallisiert sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 293—337. 27/7. [17/6.] 1921. Dahlem, KAISER WILHELM-Institut f. Phys. Chem.) WOHL.

Maximilian Camillo Neuburger, *Die Isotopie der Radioelemente und das Meitnersche Kernmodell*. (Vgl. LISE MEITNER, Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847.) Vf. leitet aus dem MEITNERSchen Kernmodell ab, daß außer den gewöhnlichen Isotopen „erster Ordnung“ noch Isotope zweiter Ordnung existieren, die außer der gleichen Kernladung auch gleiche Kernmasse und die gleiche Summenzahl von Kernbausteinen besitzen, nicht aber die gleiche Anzahl von jedem Kernbaustein (Beispiele Io und UY), ferner Isotope dritter Ordnung, die sich nur durch die Anordnung der gleichen Zahl gleicher Kernbausteine unterscheiden (RaD und AcB , RaE und AC , RaF und AcC'). Die Isotopen höherer Ordnung geben sich nur durch ihre verschiedene Zerfallsgeschwindigkeit zu erkennen. Ob die aus den C-Gliedern der radioaktiven Familien auf zwei Wegen entstehenden D-Elemente und ferner RaG und AcD Isotope vierter Ordnung oder identische Elemente sind, läßt sich nicht entscheiden. Ihre Zerfallswahrscheinlichkeit ist nach ST. MEYER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 127. 1283) einheitlich. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 161—67. 17/11. [12/8.] 1921. Wien.) WOHL.

Maximilian Camillo Neuburger, *Die Berechnung von Verzweigungsverhältnissen*

nissen bei dualem α -Zerfall und das Meitnersche Kernmodell. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 161; vorst. Ref.) Es wird unter Benutzung des MEITNERSchen Kernmodells gezeigt, daß die von A. SMEKAL (Physikal. Ztschr. 22. 48; C. 1921. I. 721) angegebene Berechnung von Verzweungsverhältnissen der radioaktiven Familien auf Grund einfacher Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen im allgemeinen unbrauchbar ist. Die richtige Berechnung der Gabelung beim *UII* durch SMEKAL wird als Zufall bezeichnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 168—71. 17/11. [19/9.] 1921. Wien.) WOHL.

P. Hanck, *Untersuchung der Radioaktivität des Glühstrumpfs*. Legt man auf die Schichtseite einer photographischen Platte 0,01 mm starkes Stanniol, in welches z. B. ein Buchstabe geschnitten wurde, und darauf einen ausgebreiteten, nicht abgeflamten Glühstrumpf, so erhält man nach etwa 4-wöchentlicher Exposition in einer lichtdichten Kassette nach dem Entwickeln ein Bild des Buchstabens; die bedeckt gewesenen Stellen der Platte sind ebenfalls, jedoch viel weniger geschwärzt. Kopiert man das Negativ in der Weise, daß man zunächst seinen weniger geschwärzten Teil mit der Schablone bedeckt und diese später entfernt, so daß die Kopie überall gleichmäßig schwarz ist, so kann man den Anteil der durch das Stanniol hindurch gegangenen von der gesamten Strahlung (43 %) mit ziemlicher Genauigkeit ermitteln. Bringt man ein Kästchen mit Glühstrumpfascbe in die Nähe eines geladenen Elektroskops, so wird dieses entladen. Nach Umhüllen des Kästchens mit Stanniol erfolgt die Entladung weit langsamer, u. aus der Entladungsdauer kann man schließen, daß nur 16% der Strahlung durch das Stanniol hindurch gelassen werden. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Asche zweierlei Strahlen aussendet, die α -Strahlen, die stark ionisierend wirken und von einem 0,01 mm dicken Stanniolblatt zu 84%, und die photographisch wirksamen β -Strahlen, die von demselben Blatt nur zu 57% absorbiert werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 34. 260—62. November 1921. Pasewalk) BÖTTGER.

E. A. Owen und W. A. Fage, *Schätzung des Radiumgehaltes*. Der Absorptionskoeffizient der γ -Strahlung des Ra im ZnS wurde im Mittel gleich $0,101 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Daraus wurden für das Verhältnis des wahren Ra-Gehaltes zum scheinbaren in Röhren von verschiedenem äußeren Durchmesser, die mit einem Gemenge von ZnS und Ra angefüllt waren, die folgenden Zahlen gefunden:

Äußerer Durchmesser der Röhre . . .	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Wahrer Gehalt/scheinbarer Gehalt . .	1,02	1,04	1,07	1,09	1,11	1,13

Außerdem wurde die Absorption der γ -Strahlung in einigen anderen Verb. (BaSO_4 , BaCl_2 , BaCO_3 , PbO , Bi_2O_3 , U_3O_8) gemessen. Der Mittelwert des Massenabsorptionskoeffizienten in den Ba-Salzen kann zu 0,053 angenommen werden. (Chem. Trade Journ. 69. 791—92. 24/12. [9/12.*] 1921. Physical Society of London.) BÖTTGER.

Wilhelm Späth, *Zur Kenntnis des Selenens*. Die Verss. des Vf. stellten fest, daß bei jeder Selenzelle bei Belichtung parallel mit der Änderung der Leitfähigkeit eine Änderung der Kapazität stattfindet. Der endgültige Kapazitätswert stellt sich unter ähnlichen Trägheitserscheinungen ein wie die Leitfähigkeit; insbesondere weisen die weichen Zellen ähnliche Ermüdungserscheinungen für den Kapazitätseffekt auf. Vf. nimmt in Selenzellen ein Gleichgewicht an zwischen elektronenschaffenden und elektronenverbrauchenden Ereignissen. Bei Belichtung wird dieses Gleichgewicht gestört. Durch das zur Best. der Leitfähigkeit angelegte elektrische Feld tritt ein sekundärer elektronenverbrauchender Faktor auf. Unter Annahme einer zeitlich gleichbleibenden Elektronenerzeugung läßt sich für den reinen Lichteffect die Gleichung aufstellen: $\frac{dn}{dt} = w N_0 - \alpha n^2 - \beta n$, wo n die Anzahl freier Elek-

tronen, N_0 der neutralen Atome in der Volumeneinheit, w die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines Atoms infolge Belichtung, α den Wiedervereinigungskoeffizienten und b den Bruchteil durch Leitung verbrauchter Elektronen bedeutet. Bei der Unters. der selektiven Eigenschaften eines lichtelektrischen Stoffes tritt w als Funktion der Wellenlänge in die Gleichung ein. Ist w aus irgend welchen Ursachen groß, so kann die zeitliche Abnahme der neutralen Atome und damit der in der Zeiteinheit neu geschaffenen Elektronen nicht mehr vernachlässigt werden. Die Berücksichtigung dieses Abfalls führt auf die Gleichung einer Kurve, deren Verlauf im wesentlichen bedingt ist durch die Kombination $e^{-wt} - e^{-bt}$. Die im Original wiedergegebenen Kurven bringen den *Ermüdungseffekt* gut zum Ausdruck. Aus den Kurven lassen sich Folgerungen ableiten, die mit den bekannten Eigenschaften der Selenzellen übereinstimmen. In ähnlicher Weise läßt sich das Verh. des Kapazitätseffekts darstellen. (Naturwissenschaften 10. 14—17. 6/1. 1922. Kiel.)

JUNG.

P. Debye, *Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung*. Der Vf. knüpft an seine früheren Unterss. (vgl. Physikal. Ztschr. 21. 178; C. 1920. III. 683) über die gegenseitige Anziehung der Moleküle als Folge der Polarisation in den wechselseitigen elektrischen Feldern an, an die Zurückführung der Felderzeugung auf die Anordnung der Ladungen im Molekül, die Unterscheidung zwischen Dipolen und Quadrupolen u. weist den Weg zum rein elektrischen Nachweis der Quadrupole. Diese müssen in einem inhomogenen elektrischen Felde eine ähnliche Einstellungstendenz bekommen wie Dipolmoleküle im homogenen Felde. Eine Anordnung zum Nachweis des Effekts wird angedeutet. — Vf. kommt weiter zurück auf die VAN DER WAALSSchen Attraktionskräfte, sowie auf seine Berechnung des mittleren elektrischen Trägheitsmomentes für H_2 , O_2 u. N_2 u. beschäftigt sich eingehend mit Arbeiten von KEESOM (vgl. Physikal. Ztschr. 22. 129; C. 1921. III. 1496), der zu anderen Werten für dieses Moment gelangte. Die Kritik führt den Vf. zur Unters. des tieferen Grundes der Verschiedenheit der Resultate, der Frage nach der theoretischen Deutung der abstoßenden Kräfte zwischen den Molekülen. Auf die Versuchsergebnisse von LENARD, sowie FRANCK u. Mitarbeitern, nach denen auch ein Elektron von einem Molekül im allgemeinen in genügender Nähe abgestoßen wird, gründend, sucht der Vf. nach der abstoßenden Kraft, indem er die ständige Bewegung der Ladungen eines Moleküls in Rechnung zieht, die ein nach Richtung und Größe wechselndes Feld erzeugen. Vf. vergleicht so am Beispiel des H-Atoms die momentanen Werte der Feldstärken in der Umgebung mit ihren zeitlichen Mittelwerten u. findet diese wesentlich kleiner als jene. Vf. leitet so eine universelle Abstoßung zwischen einem Elektron u. einem Molekül ab, welche mit der Annäherung beider wächst. Es wird weiter gezeigt, daß die Größenordnung dieser Kraft genügt, die gaskinetisch beobachteten Moleküldurchmesser zu erklären, die Übertragbarkeit der Überlegungen auf die Kräfte zwischen Atomen u. Molekülen wird angedeutet u. damit das Verständnis der Stabilität des Krystallbaues mit rein elektrischen Kräften. (Physikal. Ztschr. 22. 302—8. 15/5. [28/3.] 1921. Zürich.)

KYROPULOS.

Mario Basto Wagner, *Zur Theorie der Zustandsgleichungen*. Zweiter Teil. (1. Teil Ztschr. f. physik. Ch. 96. 483; C. 1921. III. 907.) Es wird die gesamte

Verdampfungswärme ω eines Stoffes gleich $\int_0^{v_{\text{Dampf}}} \pi \cdot dv$ gesetzt, wo π der kinetische

 $v_{\text{Fl.}}$

Druck des Stoffkernes gegen die unter dem Einfluß der Gefäßwand stehende

Stoffschicht ist. Aus dieser Beziehung errechnet sich π zu $T(\partial p/\partial T)v$. Weiter

wird gezeigt, daß die STEFANSche Größe $\int_0^h F(h) dh$ (h = Dicke der Übergangs-

schicht Fl.-Dampf, $F(h) =$ Kräfteeresultante auf die Masseneinheit des Stoffes] nicht identisch ist mit der inneren Verdampfungswärme ω_i , sondern die Potentialdifferenz zwischen fl. und gasförmigem Zustande darstellt, also gleich $2\omega_i$ ist. Berechnung derselben Größe aus dem Gefälle des inneren Druckes von $\pi_{Fl.}$ bis π_{Dampf} führt bei Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf zu der einfachen Gleichung $\pi_{Fl.} = \omega_i/v_{Fl.}$. Schließlich wird eine empirische Beziehung zwischen ω_i , T und $(D_{Fl.} - DD.)$ mit empirischen Beziehungen zwischen Temp. und Dampfdruck in Zusammenhang gebracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 244—51. 27/7. [31/5.] 1921. Lissabon.)

WOHL.

A. de Gregorio Rocasolano, *Veränderungen in der katalytischen Kraft von Elektroplatinolen, hervorgerufen durch die Stabilisatoren.* (Vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 41; C. 1921. III. 1184.) Als Stabilisatoren wurden *Na-Lysalbinat* und *Protalbinat*, *Gummi arabicum* und *Gelatine* benutzt. Allgemein wird die Zers. von H_2O_2 durch den Stabilisator verringert. Eine Steigerung durch Protalbinat ist auf Alkaligehalt zurückzuführen. Bei Gelatine ist die Stabilisierung, zugleich auch die Verminderung der Wrkg. am größten. Die Verminderung wird durchweg bereits durch geringe Stabilisatormengen erreicht und wird durch weitere Zugabe kaum noch gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 234—36. 25/7.* 1921.)

A. MEYER.

Rudolf Ehrenberg, *Über künstliche Spezifizierung von eiseiweißspaltenden Enzymen.* Vorläufige Mitteilung. Die Verss. des Vf. bestätigen die Annahme, daß ein *Enzym* bei der Einw. auf ein Substrat in vitro einen gewissen, relativen oder absoluten Grad von Spezifität für dieses Substrat gewinnt. — Bringt man eine *Caseinlg.* in *Phosphatpuffergemisch* von schwacher Alkaleszenz bei Bruttemp. in Pergamentdialyse gegen die gleiche Salzlg., so nimmt der Salzgehalt der Binnenlg. ab, während gleichzeitig das Dialysat in zunehmendem Maße *proteolytische* Eigenschaften dem Casein gegenüber annimmt. Saugt man eine Caseinphosphatlg. durch ein Membranfilter, welches das Casein nicht durchläßt, so zeigt das Filtrat beim Verdauungsvers. beträchtliche Fermentkraft gegenüber dem Casein. Die Beobachtung kann vielleicht zum Verständnis des D'HERELLE-Phänomens (vgl. FRIEDEMANN, Naturwissenschaften 9. 1010; C. 1922. I. 363) beitragen. (Naturwissenschaften 10. 20. 6/1. 1922. [6/12. 1921.] Göttingen.)

JUNG.

B. Anorganische Chemie.

R. Bartels und A. Eucken, *Die Zustandsgleichung des Stickstoffs bei geringen Drucken und tiefen Temperaturen.* Es wird in der Gleichung $p v = n R T (1 - B' p)$ die Größe B' für N_2 zwischen 76 und 90° absol. u. zwischen 0,5 u. 1 Atmosphäre ermittelt. Als Versuchsapparatur wurde ein Gasthermometer konstanten Druckes nach CALLENDAR u. EUMORFOPULUS (HENNING, Temperaturmessung, 1915) benutzt, die Versuchstemp. wurde durch Einleiten von O_2 oder H_2 in fl. Luft variiert und für längere Zeit auf wenige hundertstel Grade konstant gehalten. Zur Eichung wurde der App. mit H_2 gefüllt; er zeigte als Gasthermometer konstanten Drucks nach K. ONNES und BRAAK (Leiden, Comm. 101 b [1907]) innerhalb der Versuchsfehler dieselben Temp. wie das benutzte Sauerstoffdampfthermometer. Die Versuchsergebnisse mit N_2 werden durch die Formel $B' = 0,0022 + 19600/T^3$ (reziproke Atmosphäre) befriedigend dargestellt. Aus der damit gewonnenen Zustandsgleichung wird thermodynamisch $d C p / d p = 0,300$ cal berechnet, so daß aus dem von SCHEEL und HEUSE (Ann. der Physik 40. 492; C. 1913. I. 570) bei 92° und 1 Atmosphäre gemessenen Wert $C p = 7,173$ für unendlich kleinen Druck $C p$ zu 6,873 folgt. Dieser Wert liegt nur 0,07 cal tiefer als der ideale, während die BERTHELOTsche Gleichung einen um mehr als 0,2 cal zu kleinen Wert liefert.

Die Ausdrücke B/B_∞ werden bei gleichen reduzierten Temp. mit den am H_2 gemessenen Werten verglichen ($B = -RTB'$, $B_\infty =$ Grenzwert für B bei hohen Temp.). Die Zahlenreihen divergieren bei tiefen Temp. Also ist auch in dem untersuchten Gebiet das Theorem der übereinstimmenden Zustände merkbar ungenau. Berechnung des B/B_∞ -Verlaufs nach der VAN DER WAALSSchen, der BERTHELOTschen Gleichung u. der von KEESOM (Physikal. Ztschr. 22. 129; C. 1921. III. 1496) gegebenen, die auf der Annahme einer $1/r^5$ proportionalen Zentralkraft zwischen den Molekülen beruht, führen zu keiner befriedigenden Übereinstimmung mit den Messungen. Bei tiefen Temp. stimmt die BERTHELOTSche Gleichung sehr viel schlechter als die VAN DER WAALSSche. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 70—79. 6/5. [25/3.] 1921. Breslau, Techn. Hochschule.)

WOHL.

Ernst Jänecke, *Über das Schmelzen und Sieden von Ammonsulfat* (Ergänzung). (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. I. 278; C. 1921. I. 202.) Beim Erhitzen von neutralem $(NH_4)_2SO_4$ entweicht nicht nur NH_3 , sondern auch W. Es handelt sich um ein ternäres System mit NH_3 , H_2O und SO_2 als unabhängige Bestandteile. Zwischen NH_3 und H_2SO_4 treten außer dem einfach sauren und dem neutralen Ammonsulfat noch die anderen Verb. $NH_4 H_2(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_3$ und wahrscheinlich noch ein saures Sulfat auf. Das Endprod., Ammoniumpyrosulfat, $(NH_4)_2S_2O_7$, ist durch ein Maximum des Kp. ausgezeichnet und schm. kongruent. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 542—43. 1/11. [18/10.] 1921.)

JUNG.

N. P. Knowlton und H. C. Mounce, *Revidierte Tabelle für das spezifische Gewicht von Orthophosphorsäure bei $25/25^\circ$* . (Vgl. STEARN, FARR und KNOWLTON, Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 220; C. 1921. IV. 453.) Vf. teilen eine revidierte Tabelle für die DD. von H_3PO_4 bei $25/25^\circ$ mit und stellen sie in Vergleich mit der alten Tabelle der U. S. P. VIII $25/25^\circ$ und $15/15^\circ$, der von J. WATTS $15.5/15.5^\circ$ und HAGER $17.8/17.5^\circ$. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1157—58. Dez. [8/8.] 1921. St. Louis [Miss.], MALLINCKRODT Chemical Works.)

GRIMME.

Bechhold, *Untersuchungsmethoden des Instituts für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M. 3. Die Untersuchung kolloider Kieselsäurepräparate*. (2. vgl. Chem.-Ztg. 44. 461; C. 1920. IV. 533.) Die Unters. kolloider Kieselsäurepräparate ergab, daß die Ultramikroskopie keine Aufschlüsse über den Dispersitätsgrad von SiO_2 -Lsgg. gewährt, daß aber die Nephelometrie eine relative Schätzung ermöglicht. Einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse gibt die Ultrafiltration. Sämtliche untersuchten Präparate sind echt kolloide Systeme, deren Teilchengröße von der Größenordnung der Hämoglobinteilchen, in einem Falle des Kollargols, ist. (Chem.-Ztg. 45. 1249—50. 27/12. 1921.)

JUNG.

A. B. Schiötz, *Zur Elektrolyse wässriger Cersalzlösungen*. Vf. versuchte Ce in Legierung mit anderen Metallen elektrolytisch abzusecheiden. Als Elektrolyt dienten Ce-Fe-Salzlsgg. von der allgemeinen Zus.: x g $CeCl_3$ + y g $FeCl_2$ ($x = 3,5$ oder $7,0$, $y = 4,5$), denen 30 g Milchsäure, mit NaOH oder KOH neutralisiert, 5—10 g NaCl oder KCl und so viel W. hinzugefügt war, daß das Gesamtvolumen 400 ccm betrug. Die Lsg. war mit einigen Tropfen Milchsäure versetzt. Als Kathode diente ein mit PbO_2 überzogenes Pt-Drahtnetz. Die Fällungen waren schwarz, pulverig und hafteten einigermaßen fest an der Kathode. Ob sie frei von Oxyd waren, konnte nicht nachgewiesen werden, weil beim Trocknen sofort Oxydation eintrat. Bei der Elektrolyse einer Lsg. von $CeCl_3$ (ohne Zusatz von Fe) mit K-Lactat trat an der Kathode und an der Anode eine kräftige Gasentw. auf; die Fällung war weißes Hydroxyd. Die Überspannung an der Pb-Kathode wird durch den Zusatz von K-Lactat um etwa 0,15 Volt erhöht. (Ztschr. f. Elektrochem. 27. 521—23. 1/11. [30/8.] 1921. Grefsen bei Christiania.)

BÖTTGER.

Heihachi Kamura, *Dissoziationswärme von Eisenpyriten*. Die bei der Zers. von FeS_2 in FeS und gasförmigen S verbrauchte Wärme läßt sich auf direktem

Wege nicht bestimmen. Der Zersetzungsdruck, bei dem S bei verschiedenen Temp. von FeS_2 abgegeben wird, wird gemessen u. daraus auf thermodynamischem Wege die absorbierte Wärme berechnet. Die bei der Vereinigung von einem Mol. FeS und einem Atom S (Gas) entwickelte Wärme ist 18,611 Calorien. (Chem. Metallurg. Engineering 24. 437. 9/3. 1921. Lehigh Univ., Metallurg. Dep.) ZAPPNER.

J. N. Brönsted, *Studien zur chemischen Affinität*. XIII. Die Umwandlungsaffinität in Systemen fester Salze. Die Affinität von Rkk. zwischen festen II. Salzen läßt sich nach der in (Abhandlung XII, Kong. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Medd. 1. Nr. 5; C. 1920. I. 404) entwickelten Methode bestimmen, die hier noch einmal kurz dargestellt wird. Der in (Kong. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Medd. 3. Nr. 9, 1920) geführte Nachweis, daß für Lsgg. wl. Salze in relativ konz. Lsgg. anderer Salze die Gasgesetze gelten, ermöglicht die Best. von Umwandlungsaffinitäten aus Löslichkeitsmessungen auch in derartigen wl. Salzsystemen. Vf. bestimmt nach dieser Methode die Affinität der Rk. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Br}_2 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]\text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2 + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}]\text{Br}_2$ zu 621 cal bei 0° . Das stabile System ist dad. gek., daß die schweren Ionen unter sich u. die leichten unter sich verbunden sind. Es wurden die Löslichkeiten der vier Salze in 0,5-n. HCOOK - und NaClO_3 -Lsgg. mit wechselndem Zusatz kleiner Mengen von KCl bzw. KBr gemessen. (Ztschr. f. physik. Ch. 98. 239—43. 27/7. [11/5.] 1921. Kopenhagen, Techn. Hochschule.) WOHL.

Paul D. Merica, *Physikalische Eigenschaften des Nickels*. (Vgl. Chem. Metallurg. Engineering 24. 17; C. 1922. II. 381). Folgende von verschiedenen Autoren bestimmte Eigenschaften des Ni werden zusammengestellt: D., F., spez. Wärme, Ausdehnung, Wärmeleitfähigkeit, elektrischer Widerstand, thermoelektromotorische Kraft, magnetische Eigenschaften, Lösungspotential, opt. Eigenschaften, Elastizität, Härte und Zugfestigkeit. (Chem. Metallurg. Engineering 24. 73—76. 12/1. 1921. International NICKEL Co.) ZAPPNER.

H. Herszfkniel und L. Wertenstein, *Wärmeentwicklung bei der Umwandlung von Ra B*. RUTHERFORDS Verss. am Nd. der Ra Em haben nur gezeigt, daß Ra B nicht mehr als 10% der Wärme von Ra C entwickelt. Vf. schlagen möglichst reines Ra B mit PbSO_4 nieder, messen die Wärmeentw. in dem etwas modifizierten Calorimeter von WERTENSTEIN (Journ. de Physique et le Radium 1920. I. [6] 126; C. 1922. II. 4) u. gleichzeitig in einem Kondensator die γ -Strahlung. Dann wird mit demselben Calorimeter die in derselben Größenordnung gelegene Wärmeentw. eines Stromes gemessen, der mit der Zeit entsprechend der Bildungskurve von Ra C variiert wird. Beide Wärmekurven stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die logarithmischen Kurven wurden aufeinander bezogen mit Hilfe der „Verzugszeit“ A, die zu kleiner als $\frac{1}{2}$ Minute gefunden wird, woraus sich das Verhältnis der Wärmeentw. von Ra B zu Ra C für das Gleichgewicht zu höchstens 0,02 berechnet. (Journ. de Physique et le Radium 1920 (6) 143—45. Nov. [16/6. 1919] Warschau.) WOHL.

J. N. Brönsted und G. von Hevesy, *Über die Trennung der Isotopen des Quecksilbers* (vgl. Nature 106. 144; C. 1921. I. 397). Es wurde die Trennung der Hg-Isotopen durch Kondensation des im Vakuum verdampfenden Hg auf einer gekühlten Fläche und nach der Effusionsmethode unternommen. Wesentlich ist, daß die Oberfläche des fl. Hg sich nicht mit dem schwereren Isotop anreichert. Aus der Größe der Selbstdiffusion, die der des Pb in Hg gleichgesetzt wird, läßt sich zeigen, daß bei der angewandten Verdampfungsgeschwindigkeit diese Gefahr nicht vorliegt. Doch ist die Verdampfungsmethode für feste Körper aus diesem Grunde unbrauchbar. Bei der Verdampfungsmethode wurde aus 2700 ccm Hg ein „schwerster“ Destillationsrückstand von 0,2 ccm, aus dem Destillat durch sukzessive Dest. eine

„leichteste“ Fraktion von dem gleichen Volumen erhalten. Die beiden extremen Anteile hatten einen Dichteunterschied von $0,49\%$, dem eine Änderung von 0,1 Einheiten im Verbindungsgewicht des Hg entspricht. Vf. finden zwischen der D. des jeweiligen Destillationsrückstandes, bezogen auf die des Ausgangsmaterials, u. dem Verhältnis des Volumens des jeweiligen Rückstandes zu dem der anfänglichen Hg-Menge eine Beziehung, die beweist, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Isotopen, wie es die Theorie fordert, mit der Quadratwurzel ihrer Mol.-Geww. umgekehrt proportional ist. Die Verss. liefern eine Gleichung zwischen dem Mischungsverhältnis der Isotopen u. dem Verhältnis ihrer Mol.-Geww. Wird das Mischungsverhältnis gleich 1 gesetzt, so folgen für die beiden Isotopen die Mol.-Geww. 202,0 und 199,2, dieselben, die ASTON (Philos. Magazine 39. 611; C. 1920. III. 171) auf massenspektroskopischem Wege gefunden hat. Bei der Effusionsmethode wurde durch Vorbeiströmenlassen des Hg-Dampfes vor der wirksamen durchlöchernten Platte dafür gesorgt, daß eine Anreicherung des schwereren Isotopen vor den Löchern nicht stattfinden konnte. Die D. des hindurchdiffundierten Hg war um $13 \cdot 10^{-6}$ kleiner als die des gewöhnlichen. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 189—206. 17/11. [29/8.] 1921. Kopenhagen, Techn. Hochsch.) WOHL.

Moritz Kohn, Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen. Entgegen der Ansicht, daß wss. ammoniakalische Kupferoxydlsgg. durch As wenig reduziert werden, stellt Vf. fest, daß das Gegenteil zutrifft. Beim Schütteln ammoniakalischer Kupferlsgg. mit As bei gewöhnlicher Temp. erfolgt rasch Entfärbung unter B. der Cuproverb.; bei Wasserbadtemp. geht die reduzierende Wrkg. des As weiter, der Cu-Gehalt der Lsg. nimmt ab, indem das As Cu bindet unter B. von grauschwarzem Arsenkupfer. Die analogen Vorgänge spielen sich ab bei der Einw. von ammoniakalischen, Weinsäure enthaltenden Kupferlsgg. auf gepulvertes Sb. Der Bodenkörper ist hier rötlichschwarz und enthält das vom überschüssigen Sb aufgenommene Cu. Ohne die Ggw. von Weinsäure wird die Umsetzung erschwert. Bei der Einw. des Bi auf ammoniakalische, Weinsäure enthaltende Kupferlsgg. erfolgt rasch nur Red. der Cupriverb. zur Cuproverb. Selbst nach mehrst. Erhitzung sind die Kupferrkk. des Bodenkörpers nur schwache. Alkal. Kupferlsgg. (FEBLINGsche Lsg. sowie Kupfersulfat-Glycerin-Alkalilauge) werden durch As, Sb und Bi unter Ausscheidung von Cu reduziert. Das den Bodenkörper bildende As bleibt auch nach der Cu-Aufnahme dunkel, Sb und Bi hingegen überziehen sich mit einer roten Kupferschicht. (Monatshefte f. Chemie 42. 83—87. 3/11. [10/3.] 1921. Wien, Univ.) WEG.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Henry S. Washington, Die Chemie der Erdrinde. Nach kurzer Betrachtung über das Erdinnere erörtert Vf. die allgemeinen Eigenschaften der Urgesteine („igneous rocks“), die Ggw. von Wasserdampf und anderer Gase im Magma und dessen Analogie mit einer Salzlsg. Die Zahl der gesteinsbildenden Elemente ist klein. Vf. gibt Tabellen über die Zus. der Urgesteine; der Durchschnitt entspricht annähernd der des Granodiorits. Die Durchschnittszus. der Erdrinde wird angegeben. Vf. teilt die *Elemente* in gesteinsbildende und erzbildende ein; er nimmt an, daß unter der Silicatkruste der gesteinsbildenden sich eine Zone von Nickel-Eisen und darunter ein Kern von erzbildenden Elementen befindet. Diese vertikale Verteilung stimmt mit ABBOTS („The Sun“ 1911. 91) Anschauung von der Verteilung der Elemente in der Sonne überein. Vf. erörtert das gemeinsame V. der Elemente in den Urgesteinen. Vf. setzt die Vorstellung von „comagmatischen Regionen“, von der Verteilung der Urgesteine in Regionen chemisch entsprechender Magmen, auseinander. Die Berechnung der D. der Gesteine aus ihrer chemischen Zus. wird behandelt und der Durchschnitt der Zus. und der DD. der kontinentalen Massen und des Ozeangrundes angegeben. Der Durchschnitt der DD. der Kontinente, des

Oceangrundes und einiger kleinerer Regionen steht in umgekehrter Beziehung zu ihren Höhen. Diese Beziehung ist eine Bestätigung der Theorie der *Isostasis* (vgl. W. BOWIE, U. S. Coast and Geodetic Survey, Special Publication 1917. Nr. 40. 7). (Journ. Franklin Inst. 190. 757—815. Dezember [20/6.] 1920. Washington, Carnegie-Inst.) JUNG.

H. Tropsch, *Neue Untersuchungen über chemische Struktur und Entstehung der Kohlen*. Kurzgefaßte Darst. der von FISCHER u. SCHRADEK (Brennstoffchemie 2. 37; C. 1921. IV. 63) vertretenen Anschauungen. (Umschau 25. 634—35. 22/10. 1921. Mühlheim-Ruhr.) SCHROTH.

E. W. Parker, *Bemerkungen über die Anthracitregion*. Diese betreffen die geographischen und geologischen Verhältnisse u. die wirtschaftliche Bedeutung der Anthracitgewinnung. (Mining and Metallurgy 1921. Nr. 178. 25—26. Oktober 1921.) DITZ.

Reinhardt Thiessen, *Die Struktur paläozoischer bituminöser Kohlen* (vgl. Mining and Metallurg. 1919. 2431; C. 1920. I. 411). Hinweis auf die Arbeiten von WHITE und Vf. (Bulletin of the Bureau of Mines 38. 1914) und des Vf. (Bulletin 117) über die *mkr. Unters. von Kohle*. (Journ. Franklin Inst. 190. 897—98. Dezember 1920.) JUNG.

O. Ulbrich, *Die Kohlenwasserstoffnatur des Sonnenlichtes. Eine neue Sonnen-theorie*. Nach der Theorie des Vfs. wird „unser irdisches Sonnenlicht lediglich durch eine Verbrennung von Sonnenrohstoffen, d. i. also in erster Linie KW-stoffen, erzeugt, die infolge der Gravitationswrkkg. von der Sonne zur Erde strömen, um erst in deren Sauerstoff zu verbrennen“. (Neueste Erfindungen 48. 226—227. 1921. Breslau.) SPIEGEL.

D. Organische Chemie.

Paul Diergart, *Das erste Vorkommen des Namens Saponin*. Vf. untersucht die Literatur über das V. des Namens Saponin (vgl. VON LIPPMANN, Chem.-Ztg. 45. 256; C. 1921. I. 906 und ROSENTHALER, Chem.-Ztg. 45. 592; C. 1921. III. 401). Der Ausdruck scheint zwischen den Jahren 1815 und 1819 entstanden zu sein. (Chem.-Ztg. 45. 1265. 31/12. 1921.) JUNG.

Anton Skrabal und Anton Schiffrer, *Über die Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale*. Es wird bei 25° die Hydrolysegeschwindigkeit von Alkyl- und Acyl-acetalen bestimmt. Alkylacetale verseifen mit merklicher Geschwindigkeit nur in saurer Lsg. Die Geschwindigkeit ist der Säurekonz. proportional. Es ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante (erster Ordnung), bezogen auf $[H^+] = 1$, von *Methylen-dimethyläther* zu $k_s = 0,00153$, *Methylen-diäthyläther* $k_s = 0,00936$, *Äthyliden-diäthyläther* $k_s = \text{ca. } 50$. In den zwei ersten Fällen wurde das gebildete CH_2O in $HCOOH$ übergeführt und titriert, im letzten Falle CH_2CHO durch Jodometrierung der Bisulfitverb. bestimmt.

Die ebenfalls monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der sauren Verseifung von *Methylenacetat* ist $k_s = 0,00805$, die von *Äthylidendiacetat* $k_s = 0,00650$. Die Geschwindigkeitskonstante der alkal. Verseifung letzteren Stoffes wurde in Na_2CO_3 -Lsg. (SKRABAL u. SINGER, Monatshefte f. Chemie 40. 363; C. 1920. I. 413) zu $k_a = 96$, bezogen auf $[OH^-] = 1$, bestimmt. Das k_a des Methylenacetats wurde wegen der schnellen Verseifbarkeit des Stoffes in Boraxlsg., mit Mannit-zusatz gemessen; $k_a = 1100$. In Sodallsg. zeigt k_a von Methylenacetat einen deutlichen Anstieg mit fortschreitender Rk., der um so geringer ist, je geringer die Alkalität der Lsg. ist.

Aus diesen Ergebnissen zieht Vf. Schlüsse auf die Konstanten k_1 und k_2 der ersten und zweiten Stufenreaktion der Verseifung der Acetale. Aus der wirklichen

Konstanz der monomolekularen Konstanten k_1 und k_a und der Tatsache, daß die Halbacetale kaum zu fassen sind, läßt sich schließen, daß $k_1 \ll k_2$ ist, das gemessene k also die Geschwindigkeit darstellt, mit der das Vollacetal zu dem Halbacetal reagiert. Der Gang von k_a beim Methylendiacetat in Sodaslg. läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß die zweite Stufenreaktion keine alkal. Verseifung ist. Vf. betrachtet die zweite Stufe als eine reine Wasserverseifung und dehnt diese Auffassung auf alle Acetale aus.

Über die Verseifungsgeschwindigkeiten der Äther und Ester werden folgende Regeln aufgestellt: 1. Die Äther tertiärer Alkohole verseifen rascher als die der sekundären, diese rascher als die der primären, am langsamsten die des CH_2OH . Für alkal. Esterverseifung gilt das Entgegengesetzte. 2. Die Verseifungsgeschwindigkeit für eine -O-Alkylgruppe ist bei Äthern und Estern um so größer, je mehr dieser Gruppen im Molekül vorhanden sind. Die Geschwindigkeit der sauren Esterverseifung ist nur in verschwindendem Maße abhängig von der Natur des Alkohols. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 290—313. 17/11. [9/9.] 1921. Graz, Chem. Inst. d. Univ.) WOHL.

Erich Müller, *Die alkoholische Vergärung des Formaldehyds durch Osmium*. Osmium bewirkt aus neutraler Formaldehydsg. Entw. von CO_2 , der — und auch nur, wenn sich die Rk. bei höherer Temp. abspielt — nur verschwindende Mengen von H_2 beigemischt sind. Die Vermutung, daß es sich hier um den Zerfall des CH_2O in CH_3OH und CO_2 nach der Gleichung: $3\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ handelt, ließ sich leicht durch den Vers. bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3214—16. 10/12. [8/11.] 1921. Dresden.) SONN.

Wilh. Windisch und Phil. Osswald, *Über Dissoziation und Oberflächenaktivität wäßriger Fettsäurelösungen* (vgl. TRAUBE u. SOMOGYI, Internat. Z. f. physchem. Biologie 1 und WINDISCH u. DIETRICH, Kolloid-Ztschr. 26. 193; C. 1920. III. 231). Als oberflächenaktiver Säureindikator ist Na-Nonylat besonders geeignet. Als Maß der Änderung der Oberflächenspannung des W. wird die Verringerung der Tropfengröße durch gel. Nonylsäure experimentell bestimmt. Es wird gezeigt, daß nur die undissoziierte Nonylsäure oberflächenaktiv ist, und daß die Beeinflussung der Oberflächenspannung von Nonylsäure- oder Na-Nonylatlgg. durch Zusätze — wirksam sind allein H^+ , OH^- und Nonylsäureionen — völlig durch Betrachtung der Dissoziationerscheinungen erklärt werden kann. Alle angewandten Zusätze sind oberflächeninaktiv. Die Tropfengröße einer Nonylsäurelg. wird in gleich starkem Grade verkleinert durch Zusatz solcher Mengen HCl , HCOOH und CH_3COOH , die die gleiche H^+ -Ionenkonz. ergeben. Aus einer Na-Nonylatlg. macht HCl quantitativ die äquivalente Menge Nonylsäure frei, denn NaCl ist ohne Einfluß auf die Oberflächenspannung einer Nonylsäurelg. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich aus der Vergrößerung der Oberflächenspannung einer Na-Nonylatlg. durch Zusatz von HCOOH , OH_3COOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ unter Benutzung der Dissoziationskonstanten dieser Säuren die Dissoziationskonstante der Nonylsäure zu $0,50 \cdot 10^{-5}$ berechnen. In Übereinstimmung mit diesem Werte enthält eine Na-Nonylatlg. noch merkliche Mengen undissoziierter Säure, so daß die Tropfengröße des W. erst durch NaOH -Zusatz erreicht wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 172—88. 17/11. [25/8.] 1921. Berlin, Inst. f. Gärungsgew.) WOHL.

D. Holde und Ida Tacke, *Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit von Anhydriden höherer aliphatischer Fettsäuren*. Vf. teilen eine Berechnung WALDENS mit, nach der bei der Umrechnung der molekularen Leitfähigkeit λ von Ölsäureanhydrid und Ölsäure (vgl. Chem.-Ztg. 45. 955; C. 1921. III. 1406) auf gleiche Verdünnung dieser Stoffe, die Unterschiede im Wert von λ erheblich zurücktreten. (Chem.-Ztg. 45. 1246—47. 24/12. 1921.) JUNG.

P. E. Verkade, *Untersuchungen über die Hydratationsgeschwindigkeit der Dicarbonsäureanhydride*. I. Einleitung. BÖESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 31. 80; C. 1912. I. 1437) hat gezeigt, daß die Frage, ob das C-Tetraeder unter allen Umständen oder ob es nur dann regulär ist, wenn die vier Valenzen des C in gleicher Weise gebunden sind, dadurch experimentell entschieden werden kann, daß man untersucht, ob die Einführung eines Atoms oder einer Gruppe oder einer Doppelbindung in die eine oder andere Molekel, in der die Atome ringförmig gebunden sind, die Ringspannung beeinflußt oder nicht, ob also z. B. die Ringspannung in dem Anhydrid der α -Propyl- oder α, α, γ -Trimethylglutarsäure von derjenigen in dem Glutarsäureanhydrid verschieden ist. Vf. führt aus, daß die Möglichkeit dieser experimentellen Prüfung nur dann gegeben ist, wenn der Satz von BAEYER, die Zunahme der Ringspannung werde allein durch die Vergrößerung der Abweichung der Valenzrichtungen hervorgebracht, richtig ist, und wenn ferner die Annahme gemacht wird, daß beim Ersatz eines oder mehrerer C-Atome in einem Ring durch Atome eines anderen Elementes diese ebenfalls an den Ecken eines regulären Polygons liegen. Die Brauchbarkeit des Verf. von BÖESEKEN, eine Vorstellung über die Größe der in den Ringen enthaltenen Spannungen durch Messung der Hydratationsgeschwindigkeit der Anhydride zweibasischer Dicarbonsäuren zu gewinnen, welches schon VOERMANN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 265; C. 1904. I. 787) angewandt hat, ist zweifelhaft geworden, seitdem Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 37. 315; C. 1920. I. 797) nachgewiesen hat, daß bei der Einw. der höheren Fettsäureanhydride (von denjenigen der Valeriansäuren an) auf W. zunächst eine Additionsverb. entsteht, und daß die Entstehung ähnlicher Verb. auch für die niederen Anhydride wahrscheinlich ist, so daß man die Geschwindigkeit mißt, mit der sich diese Verb. aus den Anhydriden bilden. Die Messung der Hydratationsgeschwindigkeit gibt keinerlei Aufschluß hinsichtlich der Konfiguration des C-Tetraeders. Gleichwohl ist es vorteilhaft, ein möglichst umfassendes Beobachtungsmaterial über die Hydratationsgeschwindigkeit der Anhydride der alkylsubstituierten Bernstein- und Glutarsäuren beizubringen, um dadurch einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Hydratation der Anhydride mit ringförmiger Bindung zu gewinnen. Denn erfahrungsgemäß werden durch diese Substitution sowohl die Hydratationsgeschwindigkeit als auch die Konstante der elektrolytischen Dissoziation beeinflußt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 192–98. 15/3. 1921. [November 1920.] Rotterdam, Chem. Lab. d. niederländ. Handelshochsch.) BÖTTGER.

P. E. Verkade, *Untersuchungen über die Hydratationsgeschwindigkeit der Dicarbonsäureanhydride*. II. Anhydride der Methylbernsteinsäuren. (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 192; vorst. Ref.) Auf Grund [von Angaben, die sich in der Literatur finden, und von Neubest. ist Vf. zu den nachstehend zusammengestellten Werten für die Konstante K der elektrolytischen Dissoziation und für die Hydratationskonstante k (beide bei 25°) der Anhydride der angegebenen Säuren gelangt:

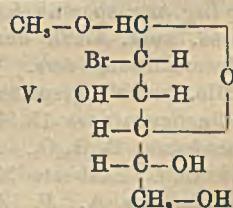
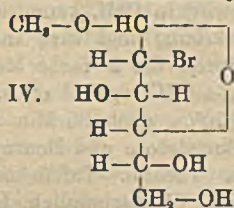
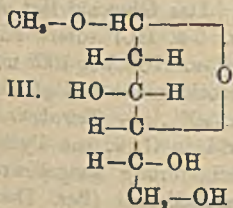
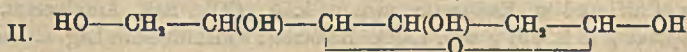
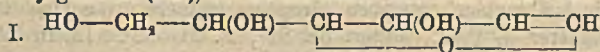
	K_{25}	$0,4343 \times k^{25}$
Bernsteinsäure	$6,52 \times 10^{-5}$	0,0692
Monomethylbernsteinsäure	$8,36 \times 10^{-5}$	0,0985
Dimethylbernsteinsäure, unsymm.	$8,25 \times 10^{-5}$	0,0782
„ symm., F. 128°	$1,33 \times 10^{-4}$	0,110
„ „ F. 208°	$1,94 \times 10^{-4}$	0,153
Trimethylbernsteinsäure	$3,02 \times 10^{-4}$	0,0783
Tetramethylbernsteinsäure	$3,13 \times 10^{-4}$	0,00638

Auf folgende Punkte wird hingewiesen: 1. Im Gegensatz zu den alkylierten Maleinsäuren besteht in den Lagg. des Anhydrids der Tetramethylbernsteinsäure (wenigstens bei 25°) kein Gleichgewicht zwischen dem Anhydrid und der Säure; das erstere wandelt sich vielmehr quantitativ in dieses um, wie dies WALDEN

(Ztschr. f. physik. Ch. 8. 433; C. 92. I. 3) auch für die Bernsteinsäure nachgewiesen hat. Bei höherer Temp. besteht jedoch dieses Gleichgewicht, da bei der Dest. einer verd. Lsg. von Tetramethylbersteinsäure das Anhydrid sich im Destillat findet. 2. Der Vorgang der Hydratation verläuft bei 25° bei allen methylierten Bernsteinsäuren monomolekular. 3. Das Anhydrid der Bernsteinsäure und wahrscheinlich auch die Anhydride der Methylbersteinsäuren sind (mit Ausnahme der Tetramethylbersteinsäure) in wss. Lsg. nicht assoziiert. 4. Ein Vergleich der von HJELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1925; 93) über die Umwandlung der Säuren der Bernsteinsäurereihe in ihre Anhydride erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen des Vf. ist nicht statthaft, weil die Versuchsbedingungen beide Male verschieden waren, und weil Vf. fand, daß bei den von HJELT angewandten Temp. nicht nur W., sondern auch CO₂ entweicht, während Ketodilactone entstehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 199—220. 15/3. 1921. [Nov. 1920.] Rotterdam, Chem. Lab. d. niederl. Handelshochschule.)

BÖTTGER.

Max Bergmann, Herbert Schotte und Wolfgang Lechinsky, Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen. III. Über 2-Desoxyglucose (Glucodesose). (II. vgl. BERGMANN u. SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1564; C. 1921. III. 777.) Glucal (I.) liefert unter der Einw. von 2-n. H₂SO₄ (8 Stdn. bei 0°) zu etwa 30% 2-Desoxyglucose (Glucodesose) (II.), die schon früher in Form ihres Benzylphenylhydrazons bei der Darst. des Barytglucals erhalten wurde (vgl. BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 440; C. 1921. I. 660) und auch bei dieser Rk. durch Säurewrkg. entstanden sein könnte. Glucodesose verhält sich gegen Aldehydeagenzien ähnlich wie Glucose, wird durch h. Alkalien unter Gelbfärbung verändert, liefert keine Osazone und ist durch große Empfindlichkeit gegen h. Säuren ausgezeichnet, von denen sie unter B. dunkler amorpher Stoffe von humusartigem Geruch zers. wird. Ihre Lsgg. färben Fichtenholz bei nachträglicher Einw. von HCl-Gas schön grün. Durch Alkohole wird Glucodesose in Ggw. geringer Mengen von Säuren mit größter Leichtigkeit in Glucoside verwandelt. So entsteht mit 0,25—1%ig. methylalkoh. HCl schon bei Zimmertemp. 2-Desoxymethylglucosid (III.), das zu der früher beschriebenen Verb. (vgl. E. FISCHER,



BERGMANN und SCHOTTE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 509; C. 1920. I. 818) wahrscheinlich in ähnlicher Beziehung wie α - zu β -Methylglucosid steht und deshalb als α -Verb. bezeichnet wird. Die Empfindlichkeit dieser Glucoside gegen saure Hydrolyse ist im Vergleich zu α - und β -Methylglucosid erheblich gesteigert. Berücksichtigt man ferner das Verh. der früher beschriebenen Methylglucosid-2-bromhydrine (IV. und V.), so ergibt sich, daß Bildungs- und Lösungstendenz glucosidischer O-Brücken weitgehend von konfigurativen und strukturellen Einflüssen solcher Gruppen abhängen, die an der Ringbildung gar nicht beteiligt zu sein scheinen. Der Beständigkeit der O-Brücken dürfte daher für die Entscheidung struktureller Fragen in der Zuckergruppe keine allzu große Bedeutung beizumessen

sein. Glucodesose wird weder durch gewöhnliche Brauereihefe, noch durch Reinzuchthefen vergoren, ebenso wird α -Desoxymethylglucosid von Hefe und Emulsin nicht gespalten. Das zuckerähliche Spaltstück des Digitoxins, *Digitoxose*, $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-CHO}$ (?), verhält sich gegen Säuren und bei der Fichtenspankr. wie Glucodesose. Derartige Desoxykörper dürften in der Natur häufiger vorkommen und wichtige biologische Funktionen besitzen. Betrachtet man als charakteristisch für *Zucker* in erster Linie die Fähigkeit zur B. cyclischer gemischter Acetale und von Osazonen, so sind als einfache Zucker Aldehydalkohole und Ketonalkohole mit offener C-Kette und einem oder mehreren Hydroxylen, von denen mindestens eines benachbart zum Carbonyl steht, zu definieren. Digitoxose und Glucodesose sind demnach nicht mehr eigentliche Zucker.

Experimenteller Teil. *Glucodesose* (II). Entsteht weniger gut auch durch direkte Einw. von H_2SO_4 auf Triacetylglucal. Krystalle von schwach süßem Geschmack. F. nach geringem Sintern 148° (korr.), schäumt gegen 155° auf. $[\alpha]_D^{18} = +46,59^\circ$ (0,2104 g in 2,2097 g wss. Lsg.), $+17,56^\circ$ (0,0269 g in 2,5644 g Pyridinlsg.; Endwert bei 100° ca. 103°). Ll. in W., schwerer in w. A., wl. in Aceton, Essigester, Amylacetat, swl. in den übrigen Solvenzien, außer Eg. 1 g in 1%ig. Lsg. entspricht ca. 200 cem FEHLINGScher Lsg. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird reduziert, fuchsinschweflige Säure schwach rosa gefärbt, Bromlsg. langsam verbraucht. Glucodesose wird durch h. 5-n. HCl rasch zers., durch konz. H_2SO_4 sofort verkohlt. — *Benzylphenylhydrazon*. F. 158—159°. $[\alpha]_D^{14} = +8,7^\circ$ (in 0,6%ig., methylalkoh. Lsg.). Läßt sich durch Kochen mit W. und Benzaldehyd unter Zusatz von 10% Benzoesäure in Glucodesose verwandeln; Ausbeute über 70% der Theorie. — *Methylphenylhydrazon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$. Nadelchen aus Essigester, F. 157—158° (korr.). Ll. in CH_3OH , A., Essigester, Pyridin, Eg., l. in h. W., swl. in CCl_4 , Bzl., Chlf. — *p-Nitrophenylhydrazon*. Kanariengelbe Prismen, F. 190—191° (korr., Zers.). — α -2-Desoxymethylglucosid, α -Methylglucodesosid (III). Zur quantitativen Umsetzung genügt 4-stdg. Erhitzen mit CH_3OH und etwas Eg. auf 100° . Zur Darst. kocht man 10 g reine Desose mit 150 cem 0,25%ig., methylalkoh. HCl 15 Min. oder behahrt mit der gleichen Menge 1%ig. Säure bei Zimmertemp. auf. Ausbeute über 50% der Theorie. Daneben entstehen sirupöse Isomere. 6-eckige Tafeln oder Prismen aus Essigester + PAe., sintert bei 87° , F. 91—92°. Ll. in W., Pyridin, Aceton, w. Chlf. und w. Essigester, swl. in h. Ä., CCl_4 , Bzl., Amylacetat. $[\alpha]_D^{21} = +137,8^\circ$ (0,2441 g in 2,3191 g wss. Lsg.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. nur spurenweise, Br wird in Chlf. kaum addiert. Das Glucosid löst sich in sd. konz. Alkali ohne Verfärbung und wird durch h. 5-n. HCl sofort unter Schwarzfärbung zers. Wird durch die 20-fache Menge $\frac{1}{100}$ -n. HCl bei 100° nach 5 Min. zu 95% gespalten. $\frac{1}{100}$ -n. HCl spaltet α - u. β -Desosid unter den gleichen Bedingungen nach 15 Min. zu 70%, nach 30 Min. zu ca. 80%. — *Tetrabenzoylglucodesose*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Aus Glucodesose und Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin und Chlf. Ausbeute 50% der Theorie. Tafeln oder fächerförmig ausgebreitete Prismen aus A., F. 136—145°. Wahrscheinlich Isomerengemisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 158—72. 14/1. 1922. [26/11. 1921.] Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoff-Chemie.)

RICHTER.

K. v. Auwers und H. Kolligs, *Über den molekularen Brechungskoeffizienten*. Der von EISENLOHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 299; C. 1921. 566) als molekularer Brechungskoeffizient bezeichnete Wert $M \times n_D^{20}$ soll einen empfindlichen Prüfstein für die Reinheit von Präparaten bilden, die Berechnung von Brechungsindices beliebiger Verbb., aus denen ihrer Isomeren und Homologen ermöglichen und den Ort von Seitenketten in acyclischen und cyclischen Substanzen festzustellen gestatten. Namentlich letzteres wäre wichtig, doch bezweifeln Vf. dies vorläufig und erheben Einspruch gegen die von EISENLOHR angewandte „Korrektur“ sorgfältig

bestimmter experimenteller Daten. Hierfür werden Beispiele angeführt. Eingehender haben sich Vff. mit den KW-stoffen der Benzolreihe beschäftigt. Für die Berechnung der Brechungsindices bei 20° benutzt EISENLOHR als mittleren Betrag der Änderung für je 1° an Stelle des üblichen Wertes 0,00045 den für Bzl. bestimmten Wert 0,00065, bezw. 0,00060, ohne die Berechtigung hierzu experimentell zu prüfen. Vff. finden den Wert für *Benzol* zu 0,00061, für *Toluol* zu 0,00056, für *Äthylbenzol* zu 0,00051; bei allen übrigen Homologen des Bzl. gruppieren sich aber die Werte mit geringen Schwankungen um den alten Mittelwert 0,00045, so daß die Neuberechnung EISENLOHRS eine Verschlechterung bedeutet. Weiter wenden sich Vff. gegen die Annahme EISENLOHRS, daß einige der früher von AUWERS benutzten Präparate unrein gewesen seien. Die nach verschiedenen Methoden dargestellten Benzolhomologen zeigen in einzelnen Fällen ziemlich weitgehende spektrochemische Verschiedenheiten, ohne daß man vorläufig sagen kann, welche Präparate die reineren sind. Vff. haben im Original in Tabellen dargelegt, wie weit die Beziehungen zwischen dem molekularen Brechungskoeffizienten und der Struktur aromatischer KW-stoffe den EISENLOHRschen Sätzen entsprechen, wenn man das gesamte Material benutzt, und diskutieren dann, wie weit sich der molekulare Brechungskoeffizient auf dem Gebiet der aromatischen KW-stoffe zur Zeit praktisch verwerten läßt. Die Vorausberechnung von Brechungsexponenten ist jedenfalls vorläufig noch nicht allgemein möglich. Bei den hydroaromatischen Verbb. ist die Unrichtigkeit mancher Annahmen EISENLOHRS zweifellos erwiesen. Trotzdem halten Vff. die von ihm gemachte Einführung des molekularen Brechungskoeffizienten für verdienstvoll, glauben aber, daß derselbe nur als Ergänzung neben die spektrochemischen Konstanten, insbesondere die spez. Exaltationen treten kann. Wo innerhalb einer Körpergruppe Strukturfragen der genannten Art zu lösen sind, beginnt die Verwendungsmöglichkeit für den molekularen Brechungskoeffizienten.

Versuche. *m-Tolylmethylcarbinol*. Aus Acetaldehyd, *m*-Bromtoluol und Mg. Kp.₁₂ 112°. Liefert bei der Oxydation *m*-Methylacetophenon und daraus durch Red. nach CLEMMENSEN *m*-Methyläthylbenzol. Kp. 159,7—160,5°, D₂₀²⁰ 0,867, n_D^{19,9} = 1,49 966. — *1-Methyl-3,1'-bromäthylbenzol*, C₉H₁₁Br = CH₃·C₆H₄·CHBr·CH₃. Kp.₁₂ 101°. Liefert durch Red. *m*-Methyläthylbenzol. Kp. 159°, D₂₀²⁰ 0,862, n_D^{19,9} = 1,49 650. Daneben entstand vermutlich *2,3-Di-m tolylbutan*, C₁₅H₂₂ = CH₃·C₆H₄·CH(CH₃)·CH(CH₃)·C₆H₄·CH₃. Nadeln aus CH₃OH, F. 97°, sll. in Bzl. und PAe, ll. in A, zll. in CH₃OH. — *p-Tolylmethylcarbinol*. Aus Acetaldehyd, *p*-Bromtoluol und Mg. Kp.₁₂ 108°. Liefert durch Oxydation *p*-Methylacetophenon. Kp.₁₃ 105—106°, D₂₀²⁰ 1,003, n_D²⁰ = 1,5332. Gibt durch Red. *p*-Methyläthylbenzol. Kp. 160,5°, n_D²⁰ = 1,49 490. — *1-Methyl-4,1'-bromäthylbenzol*, C₉H₁₁Br. Kp.₁₂ 105—106°. Gibt durch Red. *p*-Methyläthylbenzol. Kp. 160°, n_D²⁰ = 1,49 481. — *p*-Methylacetophenon, nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellt liefert durch Red. *p*-Methyläthylbenzol. Kp. 161°, D₂₀²⁰ 0,862, n_D²⁰ = 1,49 595. — *m-Tolyläthylcarbinol*. Aus Propionaldehyd, *m*-Bromtoluol und Mg. Kp.₁₂₋₁₃ 114°. — *1-Methyl-3,1'-brompropylbenzol*, C₁₀H₁₃Br. Kp.₁₄ 114°. Liefert durch Red. *m*-Methylpropylbenzol. Kp.₁₀ 180°, D₂₀²⁰ 0,863, n_D²⁰ = 1,49 230. — *m*-Methylpropylbenzol aus *m*-Bromtoluol, Propylbromid und Na. Kp. 177—178,5°, D₂₀²⁰ 0,8601, n_D²⁰ = 1,49 321. — *p-Tolyläthylcarbinol*, C₁₀H₁₄O. Aus Propionaldehyd, *p*-Bromtoluol und Mg. Kp.₁₂₋₁₃ 114°. — *1-Methyl-4,1'-brompropylbenzol*, C₁₀H₁₃Br. Kp.₁₃ 108°. Liefert durch Red. *p*-Methylpropylbenzol, C₁₀H₁₄. Kp. 182°, D₂₀²⁰ 0,861, n_D²⁰ = 1,49 602. — *p*-Propionyltoluol, durch Oxydation von Tolyläthylcarbinol, Kp.₁₄ 114° liefert durch Red. *p*-Methylpropylbenzol, Kp. 183°, D₂₀²⁰ 0,860, n_D²⁰ = 1,49 588. Propionyltoluol, nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellt, ergab *p*-Methylpropylbenzol, Kp. 182,5°, n_D²⁰ = 1,49 485—1,49 542. Dasselbe aus *p*-Bromtoluol, Propylbromid und Na, Kp. 181—181,5°, D₂₀²⁰ 0,858, n_D²⁰ = 1,49 228. — *1,4-Methylcyclohexanol*, nach SABATIER. Kp. 172—173°, D₂₀²⁰ 0,916, n_D²⁰ = 1,4579. — *1,4-Methylcyclohexanon*,

Kp. 169,2°, D_4^{20} 0,917, $n_D^{20} = 1,4450$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 21—45. 14/1. 1922. [31/10. 1921.] Marburg, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. V. Blom, *Die Verseifungsgeschwindigkeit von p-Nitrophenetol*. (Vgl. Hely. chim. Acta 4. 297; C. 1921. III. 1232.) Die Verseifung wurde mit alkoh. Kali ausgeführt, und immer 5 ccm des Reaktionsgutes mit 0,1-n. HNO_3 einerseits gegen Kongorot, andererseits gegen Phenolphthalein neutralisiert. Der %-Gehalt an Nitrophenol (N) kann dann nach folgender Formel berechnet werden:

$$4,3[Ko - (Ph + 2)] = N\%,$$

wobei Ko den durch Neutralisation gegen Kongo, Ph den gegen Phenolphthalein gefundenen Titer bezeichnen. Bei 70° verläuft die Verseifung einheitlich. Die Rk. ist dimolekular. Beim Kp. der Lsg. stören Nebenrkk. das Bild. Abgesehen von einer Umkehrung des Prozesses findet noch folgende Umsetzung statt:

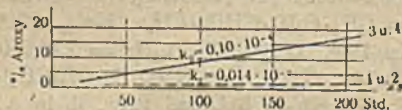
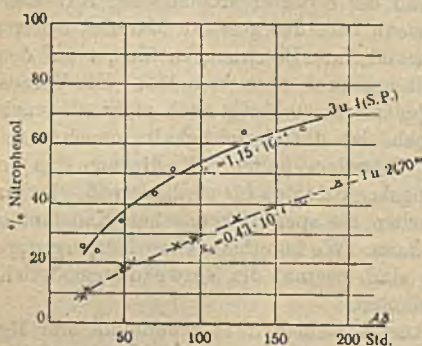
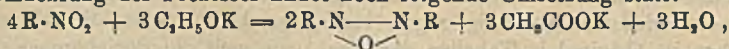


Fig. 5.

deten Azoxyverb. in % und t die Zeit in Stdn. bedeuten. (Vgl. Fig. 5). (Helv. chim. Acta 4. 510—16. [6/5.] 1921. Södertälje.)

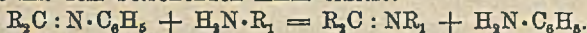
Robert Kremann, Friedrich Odelga und Othmar Zawodsky, *Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte*. XXXI. Mitt. Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen. (30. Mitt. vgl. KREMANN und FRITSCH, Monatshefte f. Chemie 41. 631; C. 1921. III. 1194.) Vff. untersuchen zunächst die Verbindungsfähigkeit von Triphenylmethan mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, *p*- und *m*-Phenylendiamin. Triphenylmethan bildet mit den genannten Aminen keine Verb. sondern nur einfache Eutektika: Triphenylmethan-*p*-Toluidin: Eutektikum bei 33° und 36% $(C_6H_5)_3 \cdot CH$. — Triphenylmethan- α -Naphthylamin: Eutektikum bei 37° und 33% $(C_6H_5)_3 \cdot CH$. — Triphenylmethan- β -Naphthylamin: Eutektikum bei 72° und 75% $(C_6H_5)_3 \cdot CH$. — Triphenylmethan-*p*-Phenylendiamin: Eutektikum bei 87,5° und 97% $(C_6H_5)_3 \cdot CH$. Auch im System Triphenylmethan-*m*-Phenylendiamin, das eine Mischungslücke im fl. Zustande aufweist, liegt keine Verb. beider Komponenten, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 60° und 3% $(C_6H_5)_3 \cdot CH$ vor. Vff. bestätigen die Versuchsergebnisse HARTLEYS und THOMAS (Journ. Chem. Soc. London 89. 1024; C. 1906. III. 954) über die Ver-

worauf der Abfall des Kongotiters zurückzuführen ist. Diese Nebenrk. findet auch bei 70° statt, tritt aber erst nach einer Reaktionsdauer von über 100 Stdn. in Erscheinung. Die gebildete Menge der Azoxyverb. (A) berechnet Vf. nach der Gleichung $2,87(23,3 - Ko) = A\%$. Die erhaltenen Resultate sind in den beiden nebenstehenden Tafeln graphisch dargestellt. Aus den gefundenen Kurven berechnen sich die mittleren Reaktionskonstanten bei 70° im Zeitintervall von 30 bis 200 Stdn. für Nitrophenol zu $k_2 = 0,43 \cdot 10^{-4}$ für die Azoxyverb. zu $k_2 = 0,014 \cdot 10^{-4}$. Bei 100° kann man mit erster Annäherung setzen: für Nitrophenol $k_2 = 1,15 \cdot 10^{-4}$; für die Azoxyverb. $k_2 = 0,10 \cdot 10^{-4}$. Die B. der Azoxyverb. läßt sich auch gut durch folgende lineare Funktionen ausdrücken $y = 0,012 \cdot t$ (bei 70°) und $y = 0,085 \cdot t$ (beim Kp.), worin y die Menge der gebil-

OHLE.

bindungsfähigkeit von *Triphenylmethan* mit *Anilin*. Auch sie stellen fest, daß die beiden Komponenten eine äquimolekulare Verb. geben. Nur in der Temperaturlage des Maximums liegt zwischen ihren und HARTLEYS Verss. ein kleiner Unterschied vor, indem HARTLEY für das Maximum eine Temp. von 71,6°, Vff. 67,5° fanden. Das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verb. liegt nach HARTLEY bei 70° und 81,5% Triphenylmethan, während Vff. es bei 67° und 82% (C₆H₅)₃·CH fanden. *Triphenylmethan* gibt wie *Diphenylmethan* (vgl. KREMANN und FRITSCH, l. c.) mit *Phenolen* keine Verb., sondern nur einfache Eutektika. *Triphenylmethan-Phenol*: Eutektikum bei 31° und 26% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-β-Naphthol*: Eutektikum bei 77° und 80% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-α-Naphthol*: Eutektikum bei 74° und 70% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-Brenzcatechin*: Eutektikum bei 80° und 82% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-Resorcin*: Eutektikum bei 87° und 94% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-Hydrochinon*: Eutektikum bei 91° und 100% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-Pyrogallol*: Eutektikum bei 89° und 97,5% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-o-Nitrophenol*: Eutektikum bei 36° und 30% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-m-Nitrophenol*: Eutektikum bei 80° und 76% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-p-Nitrophenol*: Eutektikum bei 86° und 92,5% (C₆H₅)₃·CH. — *Triphenylmethan-Pikrinsäure*: Eutektikum bei 86,5° u. 85% (C₆H₅)₃·CH. — In den Systemen *Triphenylmethan-Resorcin*, *Triphenylmethan-Hydrochinon*, *Triphenylmethan-Pyrogallol* u. *Triphenylmethan-Pikrinsäure* liegen ziemlich ausgedehnte Mischungslücken im fl. Zustande vor. (Monatshfte f. Chemie 42. 117—45. 3/11. [21/4.] 1921. Graz, Univ.) WEGE.

G. Reddellien, *Über die gegenseitige Verdrängung der Aminreste bei Anilen*. *Anile* aus höhermolekularen Ketonen und substituierten Anilinen lassen sich glatt erhalten, wenn man statt von den Ketonen von den einfachen Ketonanilen ausgeht und diese mit dem betreffenden Amin erhitzt:

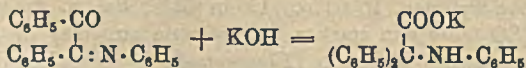


Führt man diese Rk. im Vakuum bei geeigneter Temp. aus, so destilliert das abgepaltene Anilin meist quantitativ ab. — Aus Benzophenonanil wurde durch Einleiten eines starken Überschusses von NH₃ bei 200° das *Benzophenonimid*, (C₆H₅)₂C : NH, gewonnen und ebenso aus Fluorenonanil das *Fluorensoidimid*, (C₆H₄)₂C : NH. Ganz analog erhielt Vf. durch Verwendung von CH₃NH₂ *Benzo-phenon-[methylimid]* und *Fluorenon-[methylimid]*. — Während Benzoesäure bei 8-stdg. Erhitzen auf 180—200° das Benzophenonanil in Benzophenon und Benzaulid spaltet, setzt sich p-Aminobenzoessäure mit Benzophenonanil in wenigen Min. glatt um in [*Benzophenonanil*]-p'-carbonsäure und Anilin. — Aus Di-α-naphthylketonimid erhält man beim Erhitzen mit Anilin, bezw. α-Naphthylamin die sonst nicht darzustellenden Anile. — Diese Verdrängungsrrk. werden durch Katalysatoren (halogenwasserstoffsäure Amine oder ZnCl + C₆H₅NCl₂) sehr erleichtert. — Die leichte B. von Hydrazonen aus Anilen stellt nach Vf. auch eine Umaminierungsrrk. dar. Die noch unbekanntes *Benzoylhydrasone* des *Benzophenons*, (C₆H₅)₂C : N·NH·COC₆H₅, und des *Fluorens*, (C₆H₄)₂C : NNH·COC₆H₅, ließen sich so leicht erhalten.

Versuche. *Benzophenon-β-naphthyl*, (C₆H₅)₂C : N·C₁₀H₇ = C₂₃H₁₇N. 7 g Benzophenonanil und 4 g β-Naphthylamin wurden in einem ANSCHÜTZkolben auf 120° erhitzt und der Kolben sodann evakuiert. Sehr bald destillierte Anilin über. Die Temp. wurde innerhalb einer Viertelstunde auf 180° gesteigert. — Aus A. kurze dicke, grünlichgelbe Prismen, F. 96,5°. Ll. in Chlf., Bzl. u. Ä., wl. in A., swl. in Lsg. — Konz. H₂SO₄ löst mit starker Halochromie zu einer bronzefarbenen Lsg. — [*Fluorenyliden-p-amino*]-biphenyl, (*Fluorenon-[p diphenylylimid]*), (C₆H₄)₂C : N·C₆H₄·C₆H₅ = C₂₃H₁₇N. Im Vakuum (14 mm) 20 Min. auf 180—190° erhitzt. Aus A. kurze, goldgelbe Prismen, F. 186°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei vorstehender Verb. — Konz. H₂SO₄ löst mit roter Farbe. — *Di-α-naphthylketonanil*, (C₁₀H₇)₂C : N·C₆H₅ = C₂₇H₁₉N. *Di-α-naphthylketonimid* — Nadeln aus PAc., F. 87° — wurde

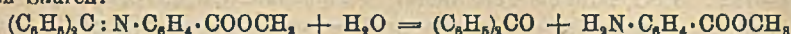
mit einem bei Ggw. von wenig $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ im H_2 -Strom $\frac{3}{4}$ Stde. auf 180° erhitzt. Aus A. schwach gelbliche Prismen, F. 155° . Wl. in A., ll. in Chlf., Bzl. u. Aceton. In konz. H_2SO_4 mit goldgelber Farbe l. — *Di- α -naphthylketon- α -naphthyl*, $(C_{10}H_7)_2C : N \cdot C_{10}H_7 = C_{31}H_{21}N$. Es wurde $\frac{3}{4}$ Stde. im H_2 -Strom auf 220 – 270° erhitzt. Aus A. kurze, gelbe Prismen, F. 211° . Swl. in A. u. Ä., leichter l. in Bzl. u. Chlf. In konz. H_2SO_4 löst er sich intensiv goldgelb. — [*Diphenylmethylen*]-*p*-*amino*]-*diphenylamin*, (*Benzophenon*-[*p*-*anilinoanil*]) $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_{22}H_{16}N_2$. Benzophenonanil wurde mit *p*-Aminodiphenylamin nach Zusatz von wenig salzsaurem Benzophenonanil als Katalysator auf 190° erhitzt, nach Eintritt der Rk. das Reaktionsgefäß evakuiert und die Temp. während 20 Min. bis auf 230° gesteigert. Bei 320° (Druck 16 mm) ging die Verb. als roter Dampf über, der in der Vorlage zu einem roten Lack erstarrte. Aus CH_3OH dunkelgelbe, schief abgeschnittene, viereckige Säulchen, F. 111° . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ll., am wenigsten in CH_3OH u. Lg. — Wss. u. alkoh. HCl färben und lösen sofort tief purpurrot. Konz. H_2SO_4 löst ohne erkennbare Halochromie mit hellgelber Farbe, beim Verd. entsteht das intensiv rote, einsäuerige Salz. — [(*Diphenylmethylen*)-*p*-*amino*]-*benzoesäure*, (*Benzophenonanil*]-*p*-*carbonsäure*), $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4COOH = C_{20}H_{15}O_2N$. Aus Benzophenonanil oder -imid bei 180 bis 200° . Aus Chlf. kurze, hellgelbe Prismen, F. 240° . Ll. in Chlf. u. h. Nitrobenzol, wl. in A. u. Bzl., nahezu unl. in Ä. Konz. H_2SO_4 löst intensiv gelb. — [*Fluorenonanil*]-*p*-*carbonsäure*, $(C_6H_4)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH = C_{20}H_{15}O_2N$. Gelbe Blättchen, F. 253° . Konz. H_2SO_4 färbt rot. — *Benzophenon*-[*methylimid*], $(C_6H_5)_2C : N \cdot CH_3 = C_{14}H_{13}N$. Benzophenonanil wurde mit etwas $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ auf 200 bis 210° erhitzt und durch die Schmelze ein Strom von trockenem CH_3NH_2 geleitet. Farbloses Öl, Kp_{13} 158 – 159° ; färbt sich bei längerem Stehen gelblich. Konz. H_2SO_4 färbt gelb. — *Fluorenon*-[*methylimid*], $(C_6H_4)_2C : N \cdot CH_3 = C_{14}H_{11}N$. Gelbes Öl, Kp_{13} 200 – 210° , das nach einiger Zeit erstarrte. Aus PAc. schwach gelb gefärbte Blättchen, F. 110 – 111° ; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 färbt orangerot. — *Benzophenon*-[*benzoylhydrazon*], $(C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_{20}H_{15}ON_2$. Aus Anil und Benzoylhydrazin bei 100° (15 Min.). Aus w. A. kleine Säulen, F. $115,5^\circ$. Ll. in Chlf., Ä. u. Bzl., etwas schwerer l. in A. Zeigt mit konz. H_2SO_4 schwache Halochromie (hellgelb) und gibt die BÜLOWsche Rk. nicht. — *Fluorenon*-[*benzoylhydrazon*], $(C_6H_4)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_{20}H_{14}ON_2$. Bei 120° (15 Min.). Aus sd. A. seidenglänzende, hellgelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln, F. 171° . Ll. in Chlf., wl. in A., Bzl. u. CS_2 . In konz. H_2SO_4 l. mit tieferer Farbe, die beim Eingießen in W. verschwindet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3121–31. 10/12. [18/10.] 1921. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) SONN.

G. Reddelien und Hildegard Danilof, *Über die Spaltbarkeit der Anile*. (Vgl. REDDELIEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3121; vorst. Ref.). Die Ester von Anilcarbonsäuren lassen sich durch Säuren ebenso leicht spalten, wie die nicht substituierten Anile. — Gegen Alkali sind die Anile sehr viel beständiger als gegen Säuren. Bei *Benzophenonanil* tritt durch schm. Alkali erst bei 250 – 300° Zerfall in Benzoesäure, Bzl. und Anilin ein. *Benzildianil* wird von schm. NaOH erst bei 290° allmählich angegriffen; aus *Benzilmonanil* entsteht bei 170 – 180° *Anilinodiphenyllessigsäure*:



Auch gegen alkoh. KOH sind Ketonanile ziemlich resistent; erst bei mehrstdg. Erhitzen tritt Spaltung ein, die aber meistens mit einer Red. verbunden ist. So entstand aus Benzophenonanil Benzhydrol neben Anilin und K-Acetat. — Die Veresterung von Oxyanilen und Anilcarbonsäure mit $(CH_3)_2SO_4$, sowie die Acetylierung

der Oxyanile und Ketonimide mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat vollzieht sich glatt. Die Ester der Anilcarbonsäuren zeigen eine doppelte Spaltbarkeit: durch Säuren:

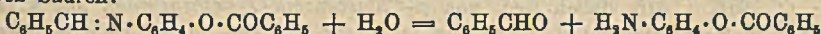


durch Alkali:



Die Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN verläuft nicht so einfach. Die Oxyanile werden, wenn man die Rk. unter Erwärmen ausführt, gespalten, und es bildet sich das am N benzoylierte p-Aminophenol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Bei tieferen Temp. tritt diese Rk. mehr u. mehr zurück, ohne aber ganz auszubleiben; dafür bilden sich die gesuchten [Oxyanil]-benzoate, z. B. $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5$. Letztere Verb. lassen sich wiederum glatt in zweierlei Sinne spalten:

durch Säuren:



durch Alkali:



Die Benzoylierung der Ketonimide nach SCHOTTEN-BAUMANN gelang nicht; stets bildete sich unter Spaltung des Imids Benzamid. Die Benzoylierung konnte erreicht werden, als in Pyridinlsg. gearbeitet oder mit Benzoesäureanhydrid in benzolischer Lsg. erwärmt wurde. Die benzoylierten Ketonimide sind recht stabil. — Durch H_2S lassen sich die Anile spalten nach der allgemeinen Gleichung:

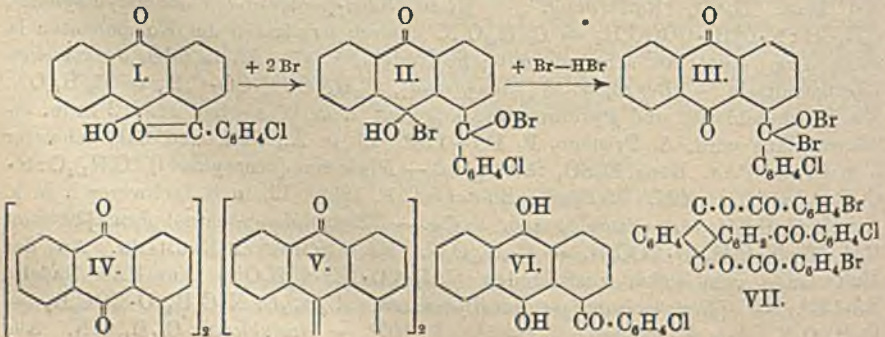


Die Spaltung erfolgt am leichtesten bei positiv substituierten Anilen. — Beim *Benzophenonanil* läßt man am besten den H_2S auf die Bzl.-Suspension des Chlorhydrats einwirken; beim Einleiten in geschmolzenes Anil wird Thiobenzophenon weiter reduziert zu Diphenylmethan: $(C_6H_5)_2CS + H_2S = (C_6H_5)_2CH_2 + S_2$. — *Fluorenonimid* liefert bei gleicher Behandlung ein rotes Sulfid u. Di-[thiofluorenon], $[(C_6H_4)_2C : S]_2$. — Entsprechend seiner schwachsauren CS-Gruppe wird das *Thio-benzophenon* durch verd. HCl kaum, durch Alkali dagegen rasch hydrolysiert.

Versuche. [(Diphenylmethyl)-p-amino]-[dimethylanilin], (*Benzophenon*-[p-(dimethylamino)-anil]), $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Benzophenon und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin erhitzt man nach Zusatz von 1 Tropfen HBr oder HCl 20 Min. im CO_2 -Strom auf 160–180°. Intensiv gelbe Krystalle, F. 86–87°. — [*Benzophenonanil*]-p-[carbonsäureäthylester, $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5 = C_{22}H_{19}O_2N$. Aus Benzophenonanil und [p-Aminobenzoesäure]äthylester bei 180–200° (10 Min.), gelbe Nadeln, F. 93–94°. Ll. in Ä., Bzl. und Chlf., etwas schwerer l. in A. — Konz. H_2SO_4 färbt tiefgelb. — *Methylester*, $C_{21}H_{17}O_2N$. Aus der Säure mit $(CH_3)_2SO_4$. Aus verd. A. hellgelbe Blättchen, F. 133°. — [*Fluorenonanil*]-p-[carbonsäuremethylester, $(C_6H_4)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3 = C_{21}H_{15}O_2N$. Aus A. gelbe Blättchen, F. 170°. Mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. — [(Benzyliden-p-amino)-benzoesäure]-äthylester, $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5 = C_{16}H_{15}O_2N$. Durch Erwärmen der Komponenten in alkoh. Lsg. Aus PAe. schwach gelbliche Nadeln, F. 47°. Ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Benzophenon*-[benzoylimid], $(C_6H_5)_2C : N \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_{20}H_{15}ON$. Mit Benzoylchlorid und Pyridin vorsichtig auf dem Wasserbad etwa 2 Stdn. erwärmt. Aus verd. A. Prismen, F. 117–118°. Ll. in Ä., Chlf. und Bzl., schwerer l. in A. und PAe. Konz. H_2SO_4 färbt gelb. — *Fluorenon*-[benzoylimid], $(C_6H_4)_2C : N \cdot COC_6H_5 = C_{20}H_{15}ON$. Hellgelbe Blättchen, F. 130°. Ll. in h., schwerer l. in k. A. Konz. H_2SO_4 löst mit gelbgrüner Farbe. — [(Benzyliden-p-amino)-phenol]-benzoat, $C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5 = C_{20}H_{15}O_2N$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN. Aus der Mutterlauge vom sofort ausfallenden $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Aus PAe. Nadeln, F. 144°. — [*Benzophenon*-(p-oxyanil)]-benzoat, $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COC_6H_5 = C_{20}H_{15}O_2N$. Aus A. hellgelbe Blättchen, F. 105°. — *Acetylderiv.*, $C_{21}H_{17}O_2N$. Aus

verd. A. hellgelbe, schiefe Prismen, F. 93—94°. — [*p*-Dimethylaminobenzophenon]-anil, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Bzl. oder Lg. hellgelbe, kleine Nadeln, F. 151—152°. H_2SO_4 färbt die Verb. tiefrot. — *Thioketon*: $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CS}=\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$. Man suspendierte salzsaures Anil — aus Ä. durch HCl gefällt, feuerrote Nadeln, F. 178° unter Zers. — in 30 ccm Bzl. und leitete unter Erwärmen H_2S ein. Nach 3-stdg. Einw. wurde filtriert und die tiefblaurote Lsg. langsam eingedampft. Blaurote, rhombische Blättchen, F. 86°; in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln ll., am wenigsten in PAe. Die Lsg. in CO_2 und Lg. sind grün. Konz. H_2SO_4 bewirkt keine Farbvertiefung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3132 bis 3142. 10/12. [18/10.] 1921. Leipzig, Chem. Lab. d. Univ.) SONN.

Roland Scholl, Über eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff. (1. Mitteilung.) Die von SCHAARSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 391; C. 1916. I. 615) durch Red. von *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon mit Al und H_2SO_4 erhaltene blauviolette Verb. besitzt nicht die ihr zugeschriebene Formel eines Pinakons $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Cl}_2$, sondern ist auf Grund des Mol.-Gew. in Nitrobenzol u. des chemischen Verh. als 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyl (I.) mit dreiwertigem C aufzufassen. Die roten und violettblauen Lsgg. in organischen Mitteln werden an der Luft bei gewöhnlicher Temp., namentlich bei größerer Verdünnung, rasch entfärbt. Die sd. Lsgg. sind unter dem Schutz der Dampfschicht beständiger. CrO_3 oxydiert zu *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon. Während Jod die Lsgg. auch in der Wärme nur langsam angreift, wirken Cl u. Br schon bei Zimmertemp. augenblicklich entfärbend, u. zwar nimmt 1 Mol. Substanz 3 Atome Br auf (s. Formel I.—III.). Daß der Übergang des Chlorbenzoylanthrachinons in das Chlorbenzoyloxanthronyl unter Angriff der Chinoncarbonyl- u. insbesondere des Carbonyls 9 erfolgt, kann nach dem analogen Verh. ähnlicher Anthrachinonderivv. nicht zweifelhaft sein. Durch die Annahme einer koordinativen Bindung zwischen dem dreiwertigen C-Atom 9 u. dem O des Benzoylcarbonyls wird nun nicht nur erklärt, weshalb die Red. auf dieser Stufe stehen bleibt [abweichend z. B. vom 1,1'-Bianthrachinonyl (IV.), das in meso-Benzbianthron (V.) übergeht], sondern auch das Verh. gegen Br u. Hydro-sulfit zwanglos gedeutet. Bei kurzem Erwärmen mit alkal. Hydrosulfit entsteht unter Aufnahme von 1 H-Atom ohne Aufslg. der koordinativen Bindung das entsprechende Anthrahydrochinon, das an der Luft wieder in das Oxanthronyl übergehen kann, während bei längerem Erwärmen das offene Chlorbenzoylanthrahydrochinon (VI.) entsteht, das sich zu Chlorbenzoylanthrachinon oxydiert. Die Oxanthronyle sind in gewisser Hinsicht den KW-stoffadditionsprod. der Ketone nach der PFEIFFERSCHEN Formulierung oder den Chinhydronen vergleichbar. Daß bei den neuen Verbb. die koordinative Bindung bei ungerader Valenzzahl unter Mitbeteiligung einer Hauptvalenz zustandekommt, ist nur scheinbar ein wesentlicher Unterschied. Gemäß ihrer Analogie zu den Metallketylen könnten die Ox-



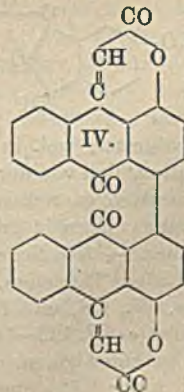
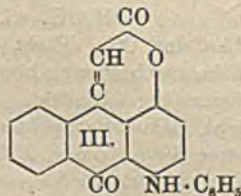
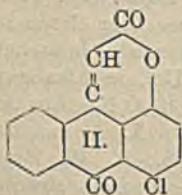
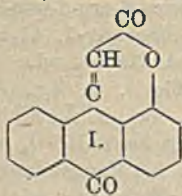
anthronyle auch als *Hydroketyle* bezeichnet werden. Dadurch, daß *p*-Chlorbenzoyloxanthronyl mit *p*-Benzochinon ein kristallisiertes, unterhalb 100° dissoziierendes Additionsprod. liefert, kann es auch zu den Triphenylmethylen in Parallele gesetzt werden.

Experimentelles (mit **Herbert Hähle**). *1-p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthronyl (I). Darst. nach SCHAABSCHMIDT. Reinigung durch Umkrystallisieren aus sd. Essigsäureanhydrid oder Pyridin unter CO₂. Tiefblauviolette Nadeln, F. 253°. Löst sich in Nitrobenzol unter CO₂ mit Br titrieren (Umschlag von Rotviolett in Nitrobenzolgelb). Die entfärbten Lsgg. entwickeln HBr. Durch Abtreiben des Nitrobenzols mit Dampf und Umkrystallisieren aus Eg. wurde *p*-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon mit 60% Ausbeute gewonnen. — *1-p*-Chlorbenzoyl-9,10-di-*p*-brombenzoylanthrahydrochinon (VII). Durch Verküpen von Chlorbenzoyloxanthronyl mit alkal. Hydrosulfit unter H₂ bei 70–80° u. Behandeln mit äth. Brombenzoylchlorid. Hellbraunes Pulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2376–88. 15/10. [12/8.] 1921. Dresden, Techn. Hochschule.)

RICHTER.

Grandmougin, *Das Dibromanthrachinon, das zur Synthese des Alizarins geeignet hat*. Das von GRAEBE u. LIEBERMANN (LIEBIGS Ann., Suppl. 7. [1870] 289) verwandte Dibromanthrachinon konnte mit 2,3-Dibromanthrachinon (F. 283°) identifiziert werden. Es liefert bei der Kalischmelze an Stelle des erwarteten Hyazarins Alizarin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 717–18. 24/10. [10/10.*] 1921.) Br.

W. J. Minaeff und **Kurt Ripper**, *Über Anthracumarinderivate*. (I. Mitt.) Entsprechend der Darst. des *Anthracumarins* (I.) aus Zimtsäure u. Metaoxybenzoesäure mit konz. H₂SO₄ (KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 3143), war das Ausgangsmaterial für die Synthese des *1-Chloranthracumarins* (II.) die 6-Chlor-3-oxymethylbenzol-1-carbonsäure. Diese Säure wurde dargestellt nach MAZZARRA (Gazz. chim. ital. 29. 371; C. 99. II. 478) u. PERATONER (Gazz. chim. ital. 28. 213; C. 98. I. 1051), wobei die Methode von PERATONER dadurch verbessert wurde, daß die OH-Gruppe des 6-Chlor-3-oxymethylbenzols (aus *m*-Kresol durch Chlorierung mittels SO₂Cl₂ erhalten) während der Oxydation mit KMnO₄ in alkal. Lsg. nicht durch Überführung in den Methyläther, sondern durch Überführung in einen Monophosphorsäureester (HEYMANN und KÖNIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3304) geschützt wurde, aus welchem sich die Phosphorsäure nach erfolgter Oxydation durch Kochen des Esters mit HCl abspalten läßt. Auf einem bis jetzt unbekanntem Wege, der zu einem neuen Konstitutionsbeweise der 6-Chlor-3-oxymethylbenzol-1-carbonsäure führte, wurde diese Säure aus Anthranilsäure über die *o*-Chlorbenzoesäure durch Nitrierung, Red. mit SnCl₄ u. Ersatz der NH₂-Gruppe durch die OH-Gruppe hergestellt, wobei die Diazotierung der 6-Chlor-3-aminobenzol-1-carbonsäure in

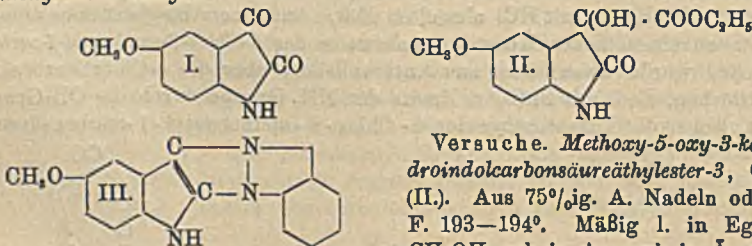


schwefelsaurer Lsg. nur bei einer Temp. von 30—40° gelingt, während das salzsaure Salz, wie gewöhnlich, unter Eiskühlung diazotiert werden kann. Infolge Verharzung beim Ersatz der Diazo- durch die OH-Gruppe treten bedeutende Verluste ein, so daß sich am besten für die Darst. der 6-Chlor-3-oxybenzol-1-carbonsäure die von PERATONER (l. c.) beschriebene Methode eignet.

Experimentelles. 1-Chloranthracumarin, $C_{18}H_7O_2Cl$ (II.), durch Kondensation von Zimtsäure und 6-Chlor-3-oxybenzol-1-carbonsäure mit konz. H_2SO_4 , dem etwas 18%ig. rauch. H_2SO_4 zugesetzt war. Nach 8-std. Erwärmung bei 65° (SO_2 -Entw.) wird das Reaktionsgemisch auf W. gegossen, wobei ein gelbes Krystallpulver ausfällt. Ausbeute 29%. Goldgelbe, verfilzte Nadelchen aus Eg. oder Nitrobenzol vom F. 274°. L. in konz. H_2SO_4 , woraus es beim Verdünnen mit W. wieder ausfällt. Das α -Chloranthracumarin sublimiert in goldgelben, langen Nadelchen; es ist in seinem chemischen Verh. dem 1-Chloranthrachinon ähnlich, nur scheint das Cl im 1-Chloranthrachinon beweglicher zu sein. — 1-Anilidoanthracumarin, $C_{22}H_{19}O_2N$ (III.), aus 1-Chloranthracumarin u. Anilin mit Kaliumacetat u. Kupferacetat. Nach 1½-std. Erhitzen wird zwecks Entfernung überschüssigen Anilins mit verd. HCl gekocht. Das 1-Anilidoanthracumarin sublimiert in violettroten Krystallen (F. 184 bis 186°). Umkrystallisierbar aus A. und Eg. L. in konz. H_2SO_4 mit schwarzer Farbe, woraus es nach Verdünnung mit W. in violetten Flocken wieder ausfällt. Beim Kochen mit KOH tritt tiefdunkelrote Lsg. und Abspaltung von Anilin ein. Ferner wurden Vorvers. zur Herst. des Dianthracumaryls (IV.) mittels „Natur-Kupfer C“ nach ULLMANN angestellt. (Monatshefte f. Chemie 42. 73—81. 3/11. [10/3.] 1921. Toms, Techn. Hochschule.)

WEGE.

J. Halberkann, *Über Methoxy-5-dioxindol und Methoxy-5-isatin*. p-Anisidin kondensiert sich mit Mesoxalsäureester beim Kochen in Eg.-Lsg. zu *Methoxy-5-dioxindolcarbonsäure-3-äthylester* (II.). Dieser Ester wie auch das daraus leicht zu gewinnende *Methoxy-5-dioxindol* geben die Indopheninkr. erst nach Zufügen eines Tropfens $FeCl_3$ -Lsg. — Wird das Dioxindol in Alkali gel. und in Eiskälte mit CH_3COOH angesäuert, so scheidet sich *o-Amino-m'-methoxymandelsäure* aus. — *Methoxy-5-dioxindol* läßt sich durch den Luft- O_2 , auch durch reinen O_2 nur sehr schwierig in das *Isatin* (I.) überführen; die Oxydation geht meist nur bis zum *methoxylierten Isatyd*.



Versuche. *Methoxy-5-oxy-3-keto-2-dihydroindolcarbonsäureäthylester-3*, $C_{12}H_{11}O_6N$ (II.). Aus 75%/ig. A. Nadeln oder Tafeln, F. 193—194°. Mäßig l. in Eg., Aceton, CH_3OH , wl. in A., swl. in Ä., Chlf., Bzl.

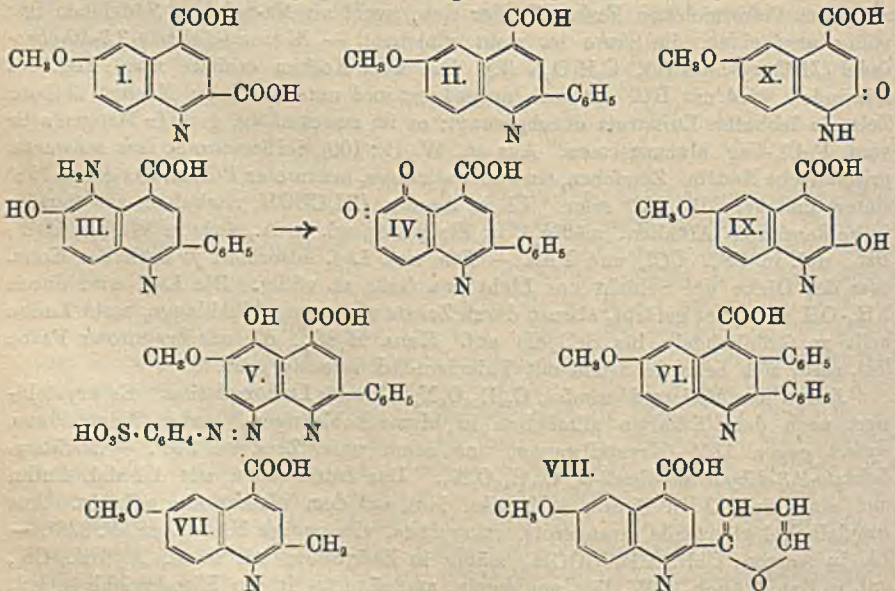
und Essigester, unl. in W., PAe. und CS_2 . Färbt sich mit konz. H_2SO_4 anfangs rosa, allmählich von der Oberfläche her beständig blauviolett, bei Verwendung etwas größerer Mengen Substanz tief permanganatfarbig. Die h. alkoh. Lsg. wird durch Ätzalkalien intensiv grün gefärbt, allmählich geht die Farbe über Braun in Hellgelb über. — Als Nebenprod. eine *Verb.* vom F. 256°. Glänzende, bräunlichgelbe, rechteckige Täfelchen, seltener vierkantige Nadelchen. Unl. in Alkalien, verd. Säuren, W., CS_2 und PAe., sonst swl. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{17}O_7N$. Aus A. harte Rhomboeder, F. 122—123°. Sil. in Aceton und Chlf., swl. in Ä., A. und Bzn.; in sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch CS_2 , ll. W. löst nicht, Alkali in der Kälte nur langsam auf. — *Methoxy-5-diketo-2,3-dihydroindolphenylhydr-*

azon-3, $C_{15}H_{13}O_2N_3$. Man erhitzt 5 g Ester mit 25 g Phenylhydrazin 3 Stdn. auf 150° . Aus sd. A. glänzende, gelbrote vierkantige, zugespitzte Nadeln, F. $216-217^\circ$. L. bis mäßig l. in Ä., Chlf., Eg., Essigester, wl. in A., Bzl., CS_2 , unl. in W. Wass. Alkali löst etwas, alkoh. Alkali in der Wärme leicht, konz. H_2SO_4 orangerot bis braunrot. — *Methoxy-5-diketo-2,3-dihydroindoloxim-3*, $C_9H_9O_3N_2$. Man kocht den Ester mit $ClH \cdot H_2N \cdot OH$, Na-Acetat und Eg. 5 Stdn. gelinde über freier Flamme. Aus h. CH_3COOH braunrote, prismatische Nadeln, F. $234-235^\circ$. Ll. in ätzenden und kohlensaurer Alkalien, aus letzterer Lsg. jedoch mit Ä. extrahierbar; mäßig bis wl. in A., Aceton, $CH_3 \cdot COOH$, Essigester, h. W. und verd. Säuren, unl. in k. W., Bzl., Chlf., CS_2 und PAe. Konz. H_2SO_4 löst mit schöner rotvioletter Farbe. — *Methoxy-5-keto-2-oxy-3-dihydroindol (Methoxy-5-dioxindol)*, $C_9H_9O_3N$. Der Ester wird mit der 12-fachen Menge n-KOH auf dem Wasserbade erhitzt. Nadeln vom F. $204-205^\circ$. Ll. in Alkalien und h. W., mäßig in A., Aceton, CH_3COOH , wl. in Essigester, swl. in Ä., Chlf. und k. W., unl. in PAe. und CS_2 . Konz. H_2SO_4 löst leicht u. farblos. — *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{13}O_5N$. Aus reichlich sd. A. rhomboedrische Prismen, F. $225-226^\circ$ unter Zers. Ll. in CH_3COOH , Chlf., wl. in Bzl., k. Aceton, swl. in A., Essigester, W., Alkalien, unl. in Ä., CS_2 u. PAe. — [*Methoxy-5-amino-2-phenyl*]-oxyessigsäure (*o-Amino-m'-methoxymandelsäure*), $C_9H_{11}O_4N + H_2O$. Die eiskalte, frisch bereitete alkal. Lsg. des Methoxy-5-dioxindols wird mit CH_3COOH angesäuert und im Eisschrank stehen gelassen. Harte, farblose oder leicht bräunlich gefärbte, tafelige oder würfelartige Rhomboeder, die öfters an zwei gegenüberliegenden Ecken abgeschnitten sind. Ll. in Alkalien, auch kohlensaurer, verd. Säuren und h. W., wl. in k. W., Aceton, A., Essigester, k. CH_3COOH , unl. in Ä., Bzl., Chlf. und PAe. Heiße CH_3COOH löst leicht unter Rückbildung des Dioxindols. Rasch erhitzt, schm. die Säure bei $160-161^\circ$ unter Entweichen von W., erhärtet nach einiger Zeit, etwas oberhalb 160° erhitzt, u. schm. dann wieder beim F. des Methoxy-5-dioxindols, bei $203-204^\circ$. Konz. H_2SO_4 löst farblos. F. der wasserfreien Säure bei 163° . — $FeCl_3$, Jodsäure, Permanganat, CrO_3 und Br_2 oxydieren in der Wärme zu Isatin. — $AgNO_3$ wirkt in der Hitze unter Spiegelbildung ein. — Die Verb. ist diazotierbar und kuppelt mit β -Naphthol in sodaalkal. Lsg. zu einem tiefrotvioletten Farbstoff, der sich, wohl als Na-Salz, in Nadelchen fast völlig abscheidet; die Säure ist mehr violettrot. — *Methoxy-5-diketo-2,3-dihydroindol (Methoxy-5-isatin)*, $C_9H_7O_3N$ (I). Die zum Kochen erhitzte alkal. Lsg. des Dioxindols wird mit HCl schwach angesäuert und unter fernem Kochen längere Zeit ein lebhafter Luftstrom durchgesaugt; es ist zweckmäßig, geringe Mengen sehr verd. $FeCl_3$ -Lsg. hinzuzusetzen. Aus sd. W. (1:100) tiefbraunrote, fast schwarze, prismatische Nadeln. Zerrieben, ein violettstichiges, braunrotes Pulver, das gegen 198° sintert und bei $201-202^\circ$ schm. Ll. in Aceton, CH_3COOH , Ätzkalien, schwieriger in kohlensaurer Alkalien, mäßig l. in Essigester, wl. in A., swl. in W., Ä., Chlf., Bzl., unl. in CS_2 , CCl_4 und PAe. — Die wss. Lsg. adsorbiert je nach der Konz. oder der Dicke der Schicht das Licht von Grün ab völlig. Die Lsg. wird durch $NH_4 \cdot OH$ violettrot gefärbt, ebenso durch Zusatz von wenig Alkalilauge, mehr Lauge hellt zu Grünlichgelb bis Hellgelb auf. Konz. H_2SO_4 , die mit braunroter Farbe löst, färbt sich beim Schütteln mit Thiophen-Bzl. intensiv grün.

Isatyd aus Methoxydioxindol, $C_{15}H_{13}O_6N_3$. Durch Luftoxydation. Es kristallisiert nach dem Erkalten allmählich in blumenkohlartigen, harten Warzen aus, sintert gegen 135° (Krystallwasser) und schm. unter Zers. bei 246° . — *Methoxy-5-diketo-2,3-dihydroindolanil-3*, $C_{15}H_{13}O_2N_2$. Das Isatin wird mit 1,1 Mol. Anilin und einer Spur J in 15 ccm A. 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade gekocht. Aus Amylalkohol glänzende, orangerote, zugespitzte, vierkantige Nadelchen, F. 223° . — Ll. in Aceton, Chlf., $CH_3 \cdot COOH$, mäßig in Essigester, wl. in A., Ä., Bzl., CS_2 , unl. in Bzn. Auch h. W. löst nur wenig, angesäuertes in der Hitze reichlich, kalt

kaum, NaOH langsam mit tieferer Farbe, aus dessen konz. Lsg. sich das Anil, vielleicht als Na-Salz der Säure, ausscheidet. In konz. H_2SO_4 mit tiefgrüner Farbe l., im durchfallenden Licht olivbraun. — *Methoxy-5-diketo-2,3-acetyl-1-dihydroindol*, $C_{11}H_9O_4N$. Aus Chlf.-Bzn. durch freiwilliges Verdunsten krystallisiert, leuchtend rote, derbe Prismen oder prismatische Nadeln, die bei $144-145^\circ$ schm. und sich etwas oberhalb 200° zu zers. beginnen. Sll. in Chlf. mit braunroter, in Alkalien mit hellgelber Farbe, ll. in Aceton, Bzl., $CH_3 \cdot COOH$, Essigester, wl. in Ä., A., CS_2 , CCl_4 , fast unl. in W. und PAe. — *Methoxy-Bz-5-indophenazin*, $C_{16}H_{11}ON_3$ (III.). Aus Isatin und o-Phenylendiamin bei $120-150^\circ$. Aus Eg. gelbe Nadelchen, F. 247° . Ll., besonders in der Wärme, in $CH_3 \cdot COOH$, sonst wl. bis swl. Mit NaOH gekocht, färbt sich diese, bald verblassend, violettrot, konz. H_2SO_4 löst leicht mit grüngelber Farbe. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert die Substanz in langen, orangegelben Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3079—90. 10/12. [6/9.] 1921. Hamburg, Chem. Abt. d. Inst. für Schiffs- und Tropenkrankheiten.) SONN.

J. Halberkann, *Abkömmlinge der Chininsäure*. Durch Kondensation von Methoxy-5-isatin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3079; vorsteh. Ref.) mit Brenztraubensäure in alkal. Lag. entsteht *Methoxy-6-chinolindicarbonsäure-2,4* (I.). — Aus Methoxy-5-isatin und Acetophenon bildet sich *Phenyl-2-chininsäure* (II.). — Durch Red. des Kupplungsprod. von *Oxy-6-phenyl-2-chinolincarbonensäure-4* mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht das *Aminophenol* III., das durch Oxydation durch den Luft-O₂ in das *Chinon* IV. übergeht. — Beim Kuppeln von *Methoxy-6-amino-5-phenyl-2-chinolincarbonensäure-4* (aus der entsprechenden *Nitroverb.*) mit diazotierter p-Sulfanilsäure erhält man den *Farbstoff V.*, in dem die Aminogruppe trotz des Arbeitens in der Kälte durch Hydroxyl ersetzt ist. — Mit Desoxybenzoin liefert Methoxy-5-isatin *Diphenyl-2,3-chininsäure* (VI.), mit Aceton *Methyl-2-chininsäure* (VII.). Ferner wurde die *[α -Furyl]-2-chininsäure* (VIII.) dargestellt. — *N-Acetyl-p-methoxyisatin* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3089; vorsteh. Ref.) lagert sich beim Kochen der alkal. Lag. quantitativ, abgesehen von dem regenerierten Isatin, in das *Chininsäure- α -chinolon* um, das sich beim Ansäuern fast farblos, gallertig abscheidet, beim Umrühren aber alsbald in ein gelbes, körniges Pulver übergeht. Möglicherweise liegt in der ersteren



Modifikation die Enolform, das α -Oxychinolin, vor; das stabilere, gelbe Prod. dürfte das Chinolon (X.) sein. Der Ester der Chinoloncarbonsäure kann durch Kondensation aus p-Anisidin und Oxalessigsäureäthylester in Eg. in geringer Menge direkt erhalten werden.

Versuche. *Methoxy-6-oxo-2-chinolindihydrid-1,2-carbonsäure-4*, $C_{11}H_9O_4N$ (X.). In eine sd. h. Mischung von 10 g NaOH (D. 1,17) und 100 ccm W. werden 3 g Acetyl-1-methoxy-5-isatin eingetragen und die bräunlichgelbe Lsg. 1 Stde. gelinde gekocht. Aus Eg. tiefgelbe, prismatische Säulen, F. 326° unter Zers. Sll. und farblos l. in Alkalien, swl. in k., wl. in h. $CH_3 \cdot COOH$, swl. in A., Aceton, Essigester, sonst nahezu oder ganz unl. Alle Lsgg. besitzen Fluorescenz, die konz. gelben eine rein grüne, die stark verd. eine rein blaue. Die Thalleiochink. ist positiv. Beim F. scheint ein geringer Teil unzers. zu sublimieren. Konz. H_2SO_4 löst mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz, die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ schwach gerötet. — *Äthylester*, $C_{13}H_{13}O_4N$. Aus p-Anisidin und Oxalessigsäureester. Beim Kochen in Eg.-Lsg. orangegelbe, aus Ä. Nadelchen, F. 231° nach vorherigem Sintern, außer in sd. $CH_3 \cdot COOH$ swl. Beim Kochen in alkoh. Lsg. gelbe Nadelchen, F. 148°. — *Methoxy-6-chinolindicarbonsäure-2,4*, $C_{13}H_9O_5N$ (I.). Aus Methoxy-5-isatin und Brenztraubensäure. Aus A. vierkantige, prismatische Säulen, aus Chlf. gelbliche Nadelchen, F. 239—240° unter Blasenwerfen. Aus 50%ig. $CH_3 \cdot COOH$ rhomboedrische Tafeln von bräunlichgelber Farbe oder kleine, flächenreiche Prismen. Ll. in Alkalien, mit gelber Farbe in h., verd. Säuren, in k. fast unl.; wl. in A. u. $CH_3 \cdot COOH$, swl. in W., Essigester, Chlf., Aceton, sonst nahezu unl. Die wss. Lsg. fluoresciert nicht; die Lsg. in A. besitzt eine intensive, violettstichigblaue Fluorescenz, die sowohl durch Verdünnen mit W., als auch auf Säurezusatz abnimmt und dann mehr violettblau wird. Bromwasser- NH_4OH liefert eine schöne Grünfärbung mit blauer Fluorescenz. Die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rötlichbraun gefällt, Pb- und Cu-Acetat und $AgNO_3$ erzeugen gleichfalls amorphe Ndd. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ violettrot; Wasserzusatz läßt die Färbung verschwinden. — *Oxy-6-chinolindicarbonsäure-2,4*, $C_{11}H_7O_5N$. Die Äthersäure erhitzt man mit der 5-fachen Menge HCl (D. 1,125) 6 Stdn. auf 150°. Man neutralisiert mit NH_4OH gegen Kongo; die ausfallenden hellgelben Mikrokrystalle bestehen aus dem Monoammoniumsalz, $C_{11}H_{10}O_5N_2 + 1H_2O$. Der Nd. wurde nach Zufügen der halben Menge A. kochend gel.; aus der Lsg. gelbe Nadelchen, seltener rhombische Täfelchen, die sich oberhalb 285° mehr und mehr bräunen und bei 318° unter völliger Zers. schm. Swl. in verd. Säuren und in sd. W., etwas reichlicher in h. $CH_3 \cdot COOH$. Die wss. Lsg. reduziert $KMnO_4$ augenblicklich. Konz. H_2SO_4 färbt die Substanz rötlich und löst leicht mit gelber Farbe. Beim Lösen des NH_4 -Salzes in sd., 5%ig. HCl unter Zusatz der halben Menge A. schieden sich beim Erkalten die Dicarbonsäuren in Krystälchen ab, auf die die Beschreibung des NH_4 -Salzes in allem paßt. F. 318°. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeSO_4$ rot. — *Methoxy-6-chinolinicarbonsäure-4* (Chininsäure), $C_{11}H_9O_5N$. Man erhitzt die Dicarbonsäure ungefähr 10 Min. Durch Eintauchen in ein h. Ölbad etwas über ihren F. In absol. A. viel schwerer l. als in wss. A. Mit $AgNO_3$ einen anscheinend mikrokrystallinischen Nd. Bei Anwendung von sehr wenig verd. Bromwasser Thalleiochink., deren tieffarbiges Grün beständig ist; mit etwas größeren Mengen Bromwasser geht die grüne Farbe fast augenblicklich in violettblau bis rotviolett oder rostfarbigrot über; bei noch mehr Br erfolgt sofort Rotfärbung, die schnell verblaßt. Besonders in ersteren Fällen fluorescieren die ammoniakalischen Lsgg. stark blau. — *Methoxy-6-chinolintricarbonsäure-2,3,4*, $C_{13}H_9O_7N + 1H_2O$. Aus Methoxy-5-isatin und Oxalessigester in alkal. Lsg. Aus nicht zuviel sd. W., event. unter Zusatz von A., bräunlichgelbe, zugespitzte, in stacheligen Kugeln angeordnete Nadelchen, die sich oberhalb 200° dunkler zu färben beginnen und bei 224—225°

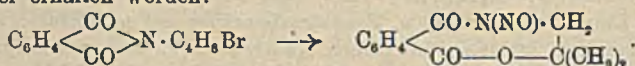
unter Zers. schm. Ll. in A., mäßig in Aceton, swl. in W., $\text{CH}_3\text{-COOH}$, Essigester, Bzl., Ä., Chlf., unl. in Bzn., CS_2 und verd. Säuren. Konz. H_2SO_4 löst mit braungelber Farbe. Thalleiochink. positiv, Fluorescenz in organischen Fl. blau. FeSO_4 färbt die alkoh. Lsg. violettrot, alsbald rot. — *Methoxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 1\text{H}_2\text{O}$ (II.). Durch Erwärmen einer Lsg. von Methoxy-5-isatin und Acetophenon in A. + KOH auf dem Wasserbade (6 Std.). Einfacher durch längeres Kochen der alkoh. Lsg. molekularer Mengen p-Anisidin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd. Hellgelbe Nadelchen, F. 236°. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, in Alkalien farblos mit blauer Fluorescenz, ll. in $\text{CH}_3\text{-COOH}$ mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, mäßig l. in Aceton und h., verd. Säuren, sonst höchstens in Spuren. Gibt die Thalleiochinprobe mit tiefer grüner Farbe, bei etwas größerer Menge Br erfolgt Rotfärbung. — *Methoxy-6-nitro-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2$. In konz. H_2SO_4 mit KNO_3 . Aus sd. Eg. hellgelbliche Täfelchen. Sie bräunen sich oberhalb 250° mehr und mehr und schm. bei schnellem Erhitzen bei 262° unter Zers. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerer l. als das nicht nitrierte Prod., auch sd. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ löst nur wenig. Konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelber Farbe, leicht lösen auch Anilin und Pyridin. — *Methoxy-6-amino-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$. Durch Red. mit FeSO_4 . Aus verd. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ rotviolette Nadeln, bezw. Tafeln, aus A. kugelige Aggregate vom F. 255–256° unter Zers. Fluoresciert weder in saurer oder alkal., wss. Lsg., noch in organischen Fl., gibt aber die Thalleiochink. Ll. in Alkalien mit brauner Farbe, mäßig l. in $\text{CH}_3\text{-COOH}$ und konz. Mineralsäuren mit roter Farbe, sonst swl. oder unl. Konz. H_2SO_4 löst wenig Substanz gelbgrün, mehr olivbraun. — *Methoxy-6-[oxy-2'-naphthalin-1'-azo]-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. In Aceton-A.-W.-Lsg. diazotiert, mit β -Naphthol in Sodalsg. gekuppelt. Aus A. beim freiwilligen Verdunsten körnige Aggregate von fast schwarzer Farbe, zerrieben tief violettrot, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. — *Benzolazo-8-methoxy-6-oxy-5-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2$. Aus Chlf. dunkelrotviolette M., die gegen 190° zusammensintert und bei 205° unter Zers. schm. Ll. in konz. H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{-COOH}$ und Chlf., sonst swl. oder unl. — *Oxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4* (p-Oxyatophan), $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Durch Verseifung von II. mit HCl unter Druck. Aus verd. A. gelbe, vierkantige Nadelchen, F. 330° unter Zers. Ll. in kohlen-sauren Alkalien und konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, in verd. Säuren, A., $\text{CH}_3\text{-COOH}$ swl., sonst kaum l. Fluorescenz wie auch Thalleiochink. sind verschwunden. — *Benzolazo-5-oxy-6-phenyl-2-chinolin-carbonsäure-4-sulfosäure-4'*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} + 1\text{H}_2\text{O}$. Aus diazotierter Sulfanilsäure mit p-Oxyatophan in Sodalsg. Über das Anilinsalz, $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$, gereinigt. Dunkelrote Prismen, die sich oberhalb 200° zu schwärzen beginnen und bei weiterem Erhitzen ohne zu schm. verkohlen. Mäßig l. in W., wl. in A., sonst kaum l. Die freie Säure bildet ein rotes Pulver ohne Struktur, das sich beim Erhitzen dem Anilinsalz gleich verhält. Swl. in A. und W., sonst nahezu unl. — *Methoxy-6-di-phenyl-2,3-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (VI.). Aus Methoxy-5-isatin und Desoxybenzoin. Aus sd. A. derbe, in Drusen angeordnete, vierkantige Nadeln, F. 306° unter Zers. Die Lsgg. in A. fluorescieren blau. Ll. mit gelber Farbe in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz, in Alkalien farblos mit schwach blauer Fluorescenz. Mit Bromwasser- NH_4OH schöne Grünfärbung, bei reichlicherem Zusatz von Bromwasser eine rosa bis rote Färbung. — *Methoxy-6-methyl-2-chinolin-carbonsäure-4*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (VII.). Aus Methoxy-5-isatin und Aceton. Zweckmäßiger durch längeres Kochen einer Lsg. von p-Anisidin, Brenztraubensäure und Acetaldehyd in A. Krystallinisches Pulver, F. 286° nach vorheriger Bräunung. Die gelbe, salpetersaure, wss. Lsg. fluoresciert grün. Die Farbe der Thalleiochinprobe ist je nach der Brommenge grün oder violettrot, letztere geht aber beim ruhigen Stehen wieder in grün über; beim

Verdünnen mit W. schlägt die grüne Farbe ebenfalls in rot um. Nicht l. in Bzn. u. CS_2 , ll. in h. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ mit gelber Farbe; swl. in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie farblos und mit blauer bis violettblauer Fluorescenz. Konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, Alkali all., farblos, mit blauer Fluorescenz, verd. Säuren in der Wärme l., mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — *Oxy-6-methyl-2-chinolincarbonsäure-4*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Mit konz. HCl bei 145° . Aus W. + A. gelbliche, in Fächern angeordnete, feine Nadelchen, die sich oberhalb 300° zu zers. beginnen, aber bei 340° noch nicht geschmolzen sind. In konz. H_2SO_4 und in Sodalsg. mit gelber Farbe ll., in verd. Säuren wl., in A. und $\text{CH}_3\text{-COOH}$ swl.; andere Lösungsmittel nehmen höchstens Spuren auf. — *Methoxy-6-[γ -trichlor- α -propenyl]-2-chinolincarbonsäure-4*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{NCl}_3$. 5 g Methoxy-6-methyl-2-chinolincarbonsäure-4 werden mit 4,1 g Chloral, 50 cem Eg. und 5 cem Essigsäureanhydrid 5 Stdn. gelinde gekocht. Aus sd. A. prismatische Säulen, die sich gegen 190° zu bräunen beginnen, oberhalb 200° allmählich schwarz werden und bei 216° unter völliger Zers. schm. In Rkk. und Löslichkeit gleicht sie der Ausgangsverb., nur ist sie in Aceton u. Chlf. löslicher als diese. — *Methoxy-6-chinolincarbonsäure-4- β -acrylsäure-2*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Die Trichlorverb. wurde mit etwas überschüssiger $\frac{1}{4}$ -n. alkoh. KOH 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Aus sd. A. blaßgelbe Nadelchen, die sich gegen 220° dunkler färben, gegen 240° schwärzen und bei 249° sich völlig zers. und schm. Alkalien lösen leicht, farblos, mit blauer Fluorescenz, konz. H_2SO_4 löst leicht mit orange gelber Farbe. Wl. in A., Essigester, swl. in Ä., Aceton, $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (gelb, mit grüner Fluorescenz) und W., sonst unl. Thalleiochinprobe positiv, Fluorescenz in W. und organischen Lösungsmitteln violettartig blau. Mit verd. HCl (D. 1,06) ein tiefgelbes HCl , das mit W. dissoziiert. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeSO_4 keine Färbung. — *Methoxy-6-[α -furyl]-2-chinolincarbonsäure-4*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ (VIII.). Aus Methoxy-5-isatin und α -Acetofuran oder durch Einw. von Furfurol u. Brenztraubensäure auf p-Anisidin. Krystallisiert beim Einengen der äth. Lsg. in gelben Nadelchen, F. nach vorheriger Bräunung 241° unter Zers. Die Fluorescenz ist in gelb gefärbten Lsgg. grün, in farblosen blau, die Thalleiochinrk. tritt mit grüner, resp. mit roter Farbe ein. Mäßig l. in Aceton, wl. in A. und Ä., sonst swl. bis unl. — Aus verd. $\text{CH}_3\text{-COOH}$ glänzende, lange, in Drusen angeordnete Nadeln, die beim Auswaschen mit A. und Ä. entlassen, also wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3090—3107. 10/12. [6/9.] 1921. Hamburg, Chem. Abt. d. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.)

SONN.

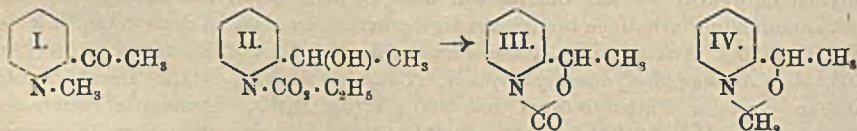
Hans Dersin, *Über ein neues Alkamin und einige seiner Derivate*. I. *Oxäthylphthalimid*. Durch 4-stdg. Erhitzen von Äthylenchlorhydrin und Phthalimidkalium im Cumolbad. Aus Essigester krystallisiert, F. $88\text{--}89^\circ$. — II. *2-Methyl-2-oxo-1-phthalimidopropan*, $(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2$. Die durch Erhitzen von Isobutylenchlorhydrin — aus Chloraceton oder Chloressigester mit CH_3MgBr — mit Phthalimidkalium erhaltene bräunliche Masse extrahiert man im Soxlethapp. mit Lg. (Kp. $80\text{--}120^\circ$). Aus absol. A. feine, rein weiße Nadeln und Blättchen, F. 106 bis 107° . — [*Aminomethyl*]-*dimethylcarbinol*, $(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-NH}_2$. Durch 3-stdg. Kochen von 4 g Phthalylkörper mit 100 g $8\frac{1}{2}\%$ H_2SO_4 . Aminartig riechendes, höchst wasserl. Öl. — *Chlorhydrat*. Aus A. mit absol. Ä. in außerordentlich hygroskopischen Nadeln, F. $70\text{--}72^\circ$. — *Pt-Salz*, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Aus A. stark hygroskopische, lange, gelbe Nadeln, F. 172° unter Zers. — *Pikrat*. Große, prismatische, schiefwinklige Krystalle, die von $165\text{--}175^\circ$, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, schm. — *Au-Salz*. Ll. lange, gelbe Nadeln und Prismen. — *N-Phenyl-N'-oxyisobutylthioharnstoff*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{-NH-CS-NH-C}_4\text{H}_9(\text{OH})$. Aus freier Base und Phenylsenföhl unter schwachem Erwärmen. Aus absol. A. feine Nadeln oder Prismen, F. 136 bis 137° . Wl. in k. A., Chlf., Bzl. und CS_2 , ll. in h. A., Aceton und Essigäther. —

5,5-Dimethyl-2-anilinothiazolin, $\begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{S} \\ \text{CH}_3 - \text{N} \end{matrix} \rangle \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Erhitzen des Thioharnstoffs mit rauchender HCl auf 100° (2 Stdn.). Aus A. kurze Prismen u. Sterne, F. 153—154°. — 2-Methyl-2-chlor-1-aminopropanchlorhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Das Alkaminchlorhydrat erhitzt man mit HCl (bei 0° gesättigt) im Bohr auf 100° (1 Stde.). Aus h. A. mit Ä. seidig glänzende Nadeln, F. 183° unter Zers.; sl. in W., nicht hygroskopisch, ll. in A. und Essigester, wl. in absol. Ä. — Bei dieser Darst. der Chlorbase wird das Alkamin teilweise in das Chlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und NH_3 gespalten. Die freie ölige Base riecht nach Leim. — Pikrat. Wl. lange Nadeln und Tafeln, F. 159°. — 5,5-Dimethyl-2-aminothiazolinpikrat, $\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{S} - \text{C}(\text{NH}_2) = \text{N} - \text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2$. Aus Chlorhydrat und Rhodankalium, F. 103—106°. — 2-Methyl-2-chlor-1-benzamidopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus Lg. umkristallisiert, F. 97—98°. — 2-Phenyl-5,5-dimethylloxazolin, $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{CH}_2$. Durch Kochen mit W. unter Austritt von HCl. Beißend schmeckendes, mit Dampf flüchtiges Öl. — Pikrat. Nadeln, F. 198—199°. — Pt-Salz der Chlorbase, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$. Sechseitige Prismen, F. 200°; swl. in W. und A. — 2-Methyl-2-chlor-1-phthalimidopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$. 1 g Phthalylverb. wird mit 6 ccm rauchender HCl im Wasserbad 15 Min. erwärmt. Aus A. zarte Nadelbüschel, F. 83—89°. Destilliert unzers. bei 4 mm Druck. Ll. in Bzl., Chlf., wl. in Lg. — Jodverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Mit rauchender HJ. Prismen, F. 100—101°. Wl. in k. A., ll. in h. A., CS_2 , Chlf., CCl_4 , Ä. und Aceton, zerfällt bei der Vakuumdest. — Bromverb., $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Im Vakuum destillierbar. F. 97°. — Ll. in Essigester, Bzl., Chlf., wl. in k. A. Aus A. Nadeln, aus Chlf. Blättchen. Durch Behandlung mit KOH, CH_3COOH und HNO_3 kann aus dem Bromkörper ein Nitrosokörper erhalten werden:



Nadeln und Prismen, F. 154° unter Zers. — Ll. in Essigester und Bzl., wl. in k. A. — Verss. aus Phthalimidkalium und Trimethyläthylchlorhydrin bei Temp. von 100—250° ein Oxyamylphthalimid zu gewinnen, blieben erfolglos. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3158—62. 10/12. [29/9.] 1921. Berlin, Univ.-Inst.) SONN.

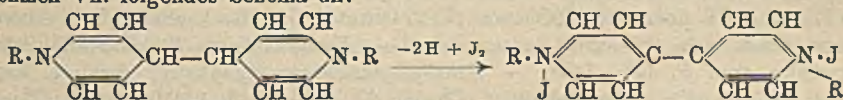
Kurt Heß und Wilhelm Corleis, Über das 1-[α -N-Methylpiperidyl]-[äthan-1-on] Vff. haben 1-[α -N-Methylpiperidyl]-[äthan-1-on] (I.) analog der Synthese des Homologen (vgl. HESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 987; C. 1919. III. 94) dargestellt. — Die Oxydation des methylierten Hydramins gab nur tertiäres Keton. (I.) ließ sich durch Azodicarbonsäureester oder Bromcyan nicht entmethylieren. — Beim Vers., das Urethan (II.) durch Vakuumdest. zu reinigen, wurde A. abgespalten unter B. des Oxazolidonderiv. (III.).



Versuche. 1- α -Piperidyl-[äthan-1-ol], $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}$. Durch katalytische Red. von α -Pyridylmethylketon. Kp.₁₈ 106—110°. Das Präparat zeigte Schlierenbildung u. bestand aus dem Gemisch der beiden diastereomeren Formen. — 1-[α -N-Methylpiperidyl]-[äthan-1-ol], $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$. Mit 40%ig. CH_3O und HCOOH . Wasserklares, schlierendes Öl. Kp.₂₂ 94—105° (Ölbad 130—139°). — 1-[α -N-Methylpiperidyl]-[äthan-1-on], $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ (I.). Durch Oxydation mit CrO_3 in Eg. Lsg. Kp.₁₄ 78—80° (Ölbad 106—120°). Dünfl., hygroskopisches Öl von stark basischem, narkotischem

Geruch. Färbt sich auch im eingeschmolzenem Glasgefäß bald gelb, dann dunkelbraun und setzt beim längeren Aufbewahren harzige, in Ä. unl. Öltropfen ab. — *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_6N_4$. Aus absol. A. kurze Prismen, F. 119—120°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{18}ON_4$. F. 175—177°. — *Jodmethylat*, $C_9H_{18}ONJ$. Aus absol. A. kleine tafelförmige Krystalle, F. 144°. — *Hydrazon*, $C_8H_{17}N_3$. Dickfl. Öl, Kp. 115—117° (Ölbad 157—162°). — *Pikrat*, $C_{14}H_{20}O_7N_6$. Nach mehrmaligem Umlösen aus W., F. 189° unter Zers. — *Goldsalz des 1-[α -N-Methylpiperidyl]-[äthan-1-on]-chlormethylats*, $C_9H_{18}ONCl \cdot AuCl_3$. Ockergelbe Krystalle aus mit HCl angesäuertem W. — *Oxazolindinderiv.*, $C_8H_{16}ON$ (IV). 1- α -Piperidyl-[äthan-1-ol] wurde mit CH_2O (40%ig.) und HCl 5 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt. Kp.₁₈ 79—81°. — *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_6N_4$. Aus absol. A. feine Nadeln, F. 163°. — *Oxazolindonderiv.*, $C_8H_{13}O_2N$ (III). Kp.₁₄ 164° (Ölbad 204°). Beim Abkühlen in Eiswasser erstarrte das Öl zu einer eisblumenartigen Krystallmasse. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3010—20. 10/12. [17/10.] 1921. Karlsruhe i. B., Techn. Hochschule.) SONN.

Bruno Emmert und Paul Parr, *Über die Einwirkung von Jod auf N,N'-Dialkyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle]*. Bei der Einw. von J auf die heiße, tiefblaue, alkoh. Lsg. des *Diisoamyl-[tetrahydrodipyridyls]* entsteht neben großen Mengen Isoamylpyridiniumjod und etwas amorpher Substanz leuchtend rotes γ,γ' -Dipyridyl-dijodisoamylat. In ähnlicher Weise erhielten Vff. das ebenfalls feurigrote γ,γ' -Dipyridyldijodisobutylat. — Beim Versetzen der blauen, alkoh. Lsgg. von *Disekundär-amyl-* oder *Dihexyl-[tetrahydrodipyridyl]* mit J-Lsg. konnten γ,γ' -Dipyridyldijodalkylate nicht gefaßt werden. — Für die Entstehung der γ,γ' -Dipyridyljodalkylate nehmen Vff. folgendes Schema an:



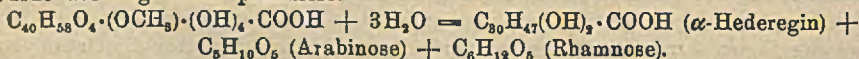
Versuche. γ,γ' -Dipyridyldijodisoamylat, $C_{20}H_{30}N_2J_2$. In die etwa auf 70° erwärmte alkoh. Lsg. von Diisoamyltetrahydrodipyridyl wurde in Zeitabständen von 2 Min. alkoh. $\frac{1}{6}$ -n. J-Lsg. in Portionen von 2—4 ccm zugegeben, bis die Farbe dauernd in weinrot umschlug; dabei fällt eine amorphe, gelbe Substanz aus; die Abscheidung der roten Krystalle ist erst nach 12 Stdn. vollständig. Identisch mit dem Prod. aus γ,γ' -Dipyridyl und Isoamyljodid. — Es wurde gefunden, daß 78% des zugefügten J zur B. des Isoamylpyridiniumjodids und Dipyridyldijodisoamylats verwendet worden war; der Rest befindet sich in nicht ionogener Bindung im amorphen Nd. — Unl. in Ä. u. PAe., spurenweise l. in Chlf., auch in A., einmal daraus auskrystallisiert, kaum mehr l. — 70 Tle. W. nehmen bei Zimmertemp. nur 1 Tl. auf; in h. W. recht ll.; solche Lsgg. zeigen ganz bedeutende Neigung zur Unterkühlung. Aus W. Prismen. Starker Oberflächenglanz. Bei 270—280° tritt Zers. unter gleichzeitiger Verflüssigung ein. — Wird die k., wss. Lsg. des Isoamylats mit Ag_2O geschüttelt, so erhält man die stark alkal., zunächst farblose Lsg. der Base. Durch Neutralisation wurde Bromid, Chlorid und Chloroplatinat erhalten. — *Bromid*, $C_{20}H_{30}N_2Br_2$. Ll. in k. W. Aus h. A. Tafeln von grünlicher Farbe, die an der Luft nicht zerfließen. — *Chlorid*. Farblos; noch leichter l. als das Bromid; an der Luft etwas zerfließlich. Zur Krystallisation zeigt es wenig Neigung. — *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{30}N_2Cl_6Pt$. In h. W. swl. Aus sd. HCl lange, orangefelbe Nadeln. F. 260—270° unter Zers. — γ,γ' -Dipyridyldijodisobutylat, $C_{18}H_{26}N_2J_2$. Die alkoh. Reaktionsfl. wurde auf $\frac{1}{6}$ eingedampft u. gut gekühlt. — Vergleichsprobe aus Dipyridyl und Isobutyljodid. Aus h. absol. A. rhombische Blättchen von glänzend roter Farbe. Ll. in k. W., auch von k. A. in nicht ganz unerheblichen Mengen aufgenommen. Die Farbe ist eine Kleinigkeit heller als die des Isoamylats. — *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{26}N_2Cl_6Pt$. F. oberhalb 300° unter Zers.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3168—76. 10/12. [15/10.] 1921. Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Ernst Späth, *Zur Konstitution der Kynurensäure*. Die von CAMPS (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 390; C. 1901. II. 850) dargestellte 4-Oxychinolin-3-carbonsäure wurde auf Grund der Best. des F. für identisch mit der natürlichen Kynurensäure erklärt. Durch oftmaliges Umlösen der natürlichen Kynurensäure fand HOMER (Journ. Biol. Chem. 17. 509; C. 1914. III. 239) den F. 289°, welcher für die gleichfalls von CAMPS dargestellte 4-Oxychinolin-2-carbonsäure zutrifft. Auf diesen Befund hin wurde die Kynurensäure als 4-Oxychinolin-2-carbonsäure angesprochen; beide Autoren unterlassen es jedoch, die natürliche Kynurensäure mit einer der beiden synthetischen Säuren durch Überführung in Derivv. derselben zu identifizieren, die zum Unterschied von den freien Säuren einen scharfen F. ohne Zers. zeigen. Vf. bestimmt zunächst die Stellung der COOH-Gruppe in der Kynurensäure, indem er diese nach Reinigung über den in CH₂OH swl. Methylester durch PCI₅ in eine 4-Chlorchinolincarbonsäure überführt u. in dieser Verb. das Cl katalytisch durch H bei Ggw. von Palladium-Bariumsulfat ersetzt. Die so gewonnene Säure wurde durch Umwandlung in den Methylester und in das Amid scharf als Chinolin-2-carbonsäure gekennzeichnet.

Vf. stellte dann die 4-Oxychinolin-2-carbonsäure nach CAMPS (l. c.) synthetisch dar und überführte sie in den Methylester, in den Methyläthermethylester und in den Benzoylmethylester, Verbv., die mit den entsprechenden Derivv. der natürlichen Kynurensäure im Schmelz- u. Mischmelzpunkt sich identisch erwiesen. Damit ist festgestellt, daß die Kynurensäure als 4-Oxychinolin-2-carbonsäure aufzufassen ist. — Die vom Vf. über den Methylester (F. 224° unter Gasentw.) gereinigte Kynurensäure schm. bei 287—288° unter Zers. — Kynurensäuremethyläthermethylester, Krystalle vom F. 148—149°. — Benzoylkynurensäuremethylester, farblose Krystalle vom F. 143°. (Monatshefte f. Chemie 42. 89—95. 3/11. [10/3.] 1921. Wien, Univ.) WEGE.

A. W. van der Haar, *Untersuchungen über die Saponine*. (V. Mitteilung.) (IV. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 542; C. 1921. III. 1432.) α -Hederin ist eine Tetraoxyoxymethylmonocarbonsäure. Die früher gegebene Spaltungsgleichung wurde wie folgt näher präzisiert:



α -Hederin löst sich in Bicarbonatlg. soweit auf, daß die trübe Fl. beim Schütteln schäumt; es wurde beim Lösen in K₂CO₃ keine CO₂-Entw. sichtbar. — α -Hederinmethylester. Mit CH₂N₂. Aus 70%ig. A. einheitliche, krystallinische Verb., F. 198 bis 200°. — Tetraacetyl- α -hederinmethylester. Aus 60%ig. und 70%ig. A. umkrystallisiert. — Na-Salz des α -Hederins, C₃₉H₆₅O₁₁Na + 5H₂O. α -Hederin in absol. A. wurde mit alkoh. NaOH neutralisiert. Aus der h. Lsg. in 90%ig. A. nach Zugabe von wenig W. innerhalb 24 Stdn. glänzende Krystalle. Löst sich in W. zu einer stark schäumenden Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3142—48. 10/12. [24/9.] 1921. Utrecht.) SONN.

A. W. van der Haar und A. Tamburello, *Untersuchungen über die Saponine*. (VI. Mitteilung.) (V. vgl. VAN DER HAAR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3142; vorst. Ref.) Es werden das Diacetyl- u. das Monoacetylhederagenin, das Na- u. K-Salz, Methyl- und Äthylester und die Diacetylverbv. dieser beiden, ferner eine Nitro- und eine Dibromsubstitution des Hederageninmethylesters, sowie 3-Dibromsubstitutionsprodd. und das Säureamid des Hederagenins beschrieben.

Das Diacetylhederagenin verliert beim Erhitzen auf 100—110° und auch beim Umkrystallisieren aus 70%ig. A. 1 Molekül CH₃COOH. — Monoacetylhederagenin, C₃₁H₄₆(COCH₃)O₄. F. 156°. — Na-Salz, C₃₀H₄₇(OH)₂COONa + 1H₂O. Schm. bei

328° noch nicht. — *Hederageninmethylester*, $C_{33}H_{53}O_4$. Aus CH_3OH oder A. oder aus Aceton + W. dünne, lange Nadelchen, F. 240°. L. in A. u. h. Essigsäureanhydrid; l. in k. Chlf., in welcher Lsg. starke H_2SO_4 eine rote Farbe hervorruft. — $\alpha_D^{18} = +70,9^\circ$. — *Diacetylhederageninmethylester*, $C_{30}H_{47}(O \cdot COCH_3)_2 \cdot COOCH_3 + 1H_2O = C_{36}H_{58}O_6 + 1H_2O$. Aus absol. A. glänzende Krystalle, F. 193°. α_D^{18} in absol. A. = +61,8°. Gut l. in Bzl., Chlf. u. Ä. — *Hederageninäthylester*, $C_{33}H_{54}O_4$. Aus w. A. zarte Nadelchen, F. 218—219°. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist größer als die des Methylesters. — α_D^{18} in absol. A. = +72,5°. — *Diacetylverb.*, $C_{37}H_{58}O_6$. Aus Eg. + W. umkrystallisiert, F. 150°. — Gut l. in Eg., Bzl., Chlf., Ä. und A. — α_D^{16} in Chlf. = +76,47°. — *Nitrohederageninmethylester*. In Eg.-Lsg. mit rauchender HNO_3 . Strohgelbes Krystallpulver, aus A. umkrystallisiert. Zers.-Punkt 162—163°. — *Dibromhederageninmethylester*, $C_{32}H_{50}O_4Br_2$. In Chlf.-Lsg. Aus A. glänzende Nadelchen, Zers.-Punkt 215—217°. — *Dibromverb. des Hederagenins*, $C_{31}H_{48}O_4Br_2$. In Chlf.-Lsg. Weiße Nadelchen, Zers.-Punkt 157—158°. — Silberglänzende, sechseckige Blättchen aus Äthylacetat, F. 242°; aus der Mutterlauge mattgelbliche Nadelchen, F. 262° nach dem Umkrystallisieren aus Essigester. — Ein anderes Mal wurde ein Bromprod. erhalten, von welchem ein Bestandteil vom F. 268—270° in Äthylacetat wl. war, während der andere, in Essigester besser l., bei 255° schm. — *Säureamid des Hederagenins*, $C_{31}H_{51}O_2N + 1H_2O$. Aus 90%ig. A. Nadelchen, F. 285°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3148—58. 10/12. [24/9] 1921. Utrecht und Viterbo, Italien.) SONN.

W. Borsche, O. Weickert und Robert Meyer, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. III. Über Biloidansäure („Letsches Säure“). (II. vgl. BORSCHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2353; C. 1921. III. 174.) Vff. geben eine neue Vorschrift für die Oxydation der Cholsäure nach LETSCHE zur Biloidansäure, deren Zus. sich als $C_{18}H_{28}O_{10}$ erwies.

Versuche. *Biloidansäure*, $C_{18}H_{21}(COOH)_6$. Je 40 g reinste krystallisierte Cholsäure werden in kleinen Portionen in 250 ccm $H_2SO_4 + HNO_3$ -Mischung eingetragen, was etwa 3 Stdn. in Anspruch nimmt, erkalten gelassen und dann unter recht häufigem Umschütteln etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, bis der hellgelbe Farbton des von Stickoxyden befreiten Reaktionsgemisches sich eben wieder zu vertiefen beginnt. Der mit Eiswasser erhaltene Nd. wird nach dem Trocknen im Soxlethapp. mit Ä. extrahiert, bis dieser auch nach längerer Berührung damit keine Färbung mehr zeigt ($1\frac{1}{2}$ —2 Tage) und dann einige Male aus 15%ig. CH_3COOH umkrystallisiert. Nadelchen, F. 231—232° unter langsamer Gasentw.; auffällig wl. in sd. Eg. — Ausbeute aus 120 g Cholsäure 18—20 g. — Bei der Veresterung mit CH_3OH einer HCl entsteht ein nicht ganz einheitlicher saurer Ester, hauptsächlich *Dimethylester*, $C_{18}H_{21}(CO_2H)_3(CO_2CH_3)_3 = C_{30}H_{30}H_{10}$. Aus CH_3OH Nadelchen, F. 211 bis 212°. — *Biloidanpentamethylester*, $C_{18}H_{21}(CO_2CH_3)_6 = C_{33}H_{38}O_{10}$. Aus Dimethylester mit CH_2N_2 . Kp. 321—322°; farbloses Öl, das zunächst glasig erstarrt, beim Aufbewahren aber langsam krystallin wird. Aus 80 Tln. PAe. (Kp. 45—55°) seiden-glänzende Nadeln. Sie sintern von 87° ab und geben dann eine trübe Schmelze, die erst bei 91—92° völlig klar wird. $[\alpha]_D$ (in absol. alkob. Lsg.) = ca. +20°. Es ist bisher nicht gelungen, aus dem Pentamethylester die Biloidansäure glatt zurückzugewinnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3177—82. 10/12. [22/10.] 1921. Göttingen, Allg. Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

Max S. Dunn mit Howard B. Lewis †, *Die Wirkung von salpetriger Säure auf Casein*. Die Best. des freien Amino-N nach dem Verf. VAN SLYKES ergab bei auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten von Casein nahezu konstante Werte. Das durch Einw. von $NaNO_3$ auf die essigsäure Lsg. von solchem gewonnene desaminierte Prod. gab bei der Hydrolyse noch Tyrosin, wenn auch weniger als das Ausgangsmaterial, aber kein Lysin und an dessen Stelle eine fast

proportionale Vermehrung des Monoamino-N. Sonst zeigten sich keine besonderen Unterschiede in der Zus. des ursprünglichen und des desaminierten Caseins, so daß die herrschende Annahme, daß die freien NH_2 -Gruppen des Eiweißes wesentlich die ϵ -Aminogruppen des Lysins seien, wenigstens für diesen Fall bestätigt wird. (Journ. Biol. Chem. 49. 327—41. Dezember [11/10.] 1921. Urbana, Univ. of Illinois.) Sp.

Max S. Dunn und **Howard B. Lewis**, *Eine vergleichende Studie über die Hydrolyse des Caseins und des desaminierten Caseins durch proteolytische Enzyme.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 49. 327; vorst. Ref.) Im Gegensatz zum ursprünglichen Casein wird das desaminierte Prod. durch Erepsin in vitro erst angegriffen, wenn zuvor Pepsin oder Trypsin eingewirkt hat. Auch diese Enzyme wirken langsamer auf das desaminierte als auf das ursprüngliche Casein ein. Daß der Tierkörper jenes zu verdauen vermag, zeigt die Vermehrung von Gesamt-N und Harnstoff-N im Harne eines damit gefütterten Hundes. (Journ. Biol. Chem. 49. 343—50. Dezember [11/10.] 1921. Urbana, Univ. of Illinois.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Burckhardt Helferich, *Über Emulsin.* Die Best. der β -Glucosidase geschieht durch polarimetrische Verfolgung der Spaltung von Salicin bei 0° (2 g Salicin in 100 ccm Fl., die neben W. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na-Acetat und 8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure enthält, $[\text{H}^+] = 1,7 \cdot 10^{-5}$). Die Glucosidlg. behält ihre Drehung bei 0° unverändert. Die Unterbrechung des Vers. erfolgt durch Zugabe von 0,2 g K_2CO_3 auf 5 ccm Lsg. Die Eigendrehung des Emulsins, die negativ ist, wird in Kontrollverss. berücksichtigt. Da die Salicinspaltung monomolekular verläuft, gilt die Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A - E}{\alpha_t - E}$$
, wobei A die Anfangsdrehung, E die Enddrehung, t die Zeitdauer der Fermentwrkg. und α_t die Drehung der Lsg. nach der Unterbrechung des Vers. zur Zeit t bedeutet. Der Zeitwert $\frac{\lg 2}{k}$ ist die Zeit, welche zur Spaltung

von 50% des Glucosids bei den angewandten Konz. von Glucosid und Ferment nötig ist. Zwischen der Fermentmenge und k besteht keine einfache Beziehung, indem k nicht proportional mit der Fermentkonz. zunimmt. Die Proportionalität ist umso ausgesprochener, je reiner die β -Glucosidase ist. Vielleicht ist dem angewandten Emulsin eine die Glucosidspaltung hemmende Verunreinigung beigemischt. — *Darst. von β -Glucosidase.* 1,75 kg zerkleinerte Pflaumenkerne werden mit 4,4 l W. und 290 ccm Toluol zu einem Brei verrührt, nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemp. filtriert, und der Rückstand bei 20 Atmosphären abgepreßt. Nach 9-wöchentlichem Stehen wird von dem gebildeten Nd. abfiltriert, mit 3 Vol. W. verd., wobei ein Nd. entsteht, von dem auf einem Ultrafilter nach ZSIGMONDY-BACHMANN (Porenweite Nr. 1 oder 5) abfiltriert wird. Das klare Filtrat wird mit 10 Vol. A. gefällt, und der flockige Nd. abgesaugt, mit absol. A. gewaschen und getrocknet. Aus 3 l erhält man 28 g eines weißen, stark asche- (Mg-Phosphat)-haltigen Pulvers. Man löst in 25 ccm W. und fällt mit 10 Vol. A., Ausbeute 12,1 g. Durch Dialyse der wss. Lsg. in einer Fischblase läßt sich das Präparat noch weiter reinigen, so daß schließlich ein Emulsin E IV erhalten wird, welches den Zeitwert 25,05 besitzt gegenüber dem Zeitwert 341 von käuflichem Emulsin. Die Präparate sind ll. in W. bis auf einen geringen Rückstand. Aus konz. Lsg. werden mit A. nur bei schwach saurer Rk. filtrierbare Ndd. erhalten. 24-std. Aufbewahren unter A., Ä. oder Aceton beeinträchtigt die Wirksamkeit nicht. 10 Min. langes Kochen mit A. vermindert den Zeitwert von 56,1 auf 88,7. 24-std. Aufbewahren unter CH_3OH bedingt eine Herabsetzung des Zeitwertes von 56,1 auf 125. Kurze Einw.

von $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 schwächt die Wirksamkeit nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 159 bis 171. 5/12. [15/9.] 1921. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Richard Willstätter und Wilhelm Csányi, *Zur Kenntnis des Emulsins*. Aus den Mandeln läßt sich das Emulsin bei der Einw. von sehr verd. NH_3 in viel größerer Ausbeute und größerer Reinheit gewinnen als bei Extraktion mit W. oder verd. Essigsäure. Die Best. der Aktivität erfolgt an Amygdalin oder Prunasin (Monoglucosid des Benzaldehycyanhydrins) oder β -Methylglucosid, Lactose oder Raffinose. α -Methylglucosid wird nicht gespalten. Als Zeitwert der Emulsinwrkg. gilt die Anzahl Minuten, welche 1 mg Emulsin oder emulsinhaltiges Pflanzenmaterial brauchen würde, um bei der optimalen $[\text{H}^+]$ 50% der theoretischen Monosemenge aus äquivalenten Mengen der genannten Substrate unter gleichen Bedingungen abzuspalten. Bei der Spaltung der verschiedenen Glucoside verhalten sich die Zeiten gleichen Umsatzes umgekehrt wie die Fermentmengen. Das pH -Optimum liegt für die Amygdalinhydrolyse am nächsten dem Neutralpunkt ($\text{pH} = 6$), für die Lactose 4,4 und Raffinose 4,1, für Prunasin und β -Methylglucosid 4,9. Die Einstellung der $[\text{H}^+]$ erfolgt mit Essigsäurenatriumacetatgemisch, die Best. des abgespaltenen Zuckers mittels der Reduktionsmethode. Vor der Zuckerbest. wird die HCN bei schwefelsaurer Rk. (1–2 ccm 10%ig. H_2SO_4 auf 20 ccm Fl.) durch Wasserdampfdest. abgetrieben. Wo keine HCN entsteht, wird die Spaltung durch Zugabe von alkal. Seignettesalzlsg. unterbrochen. Die Zeitwerte sind für die verschiedenen Substrate verschieden, für dasselbe Emulsinpräparat z. B. 18 für Amygdalin (10 in frischem Zustand), 11 für Prunasin, 12200 für β -Methylglucosid, 26400 für Lactose und 140000 für Raffinose. Beim Vergleich der Zeitwertquotienten (vgl. WILLSTÄTTER u. KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 180; C. 1921. III. 1437) der Amygdalin- und der β -Methylglucosid-, Lactose- und Raffinosespaltung, der Prunasin- und Lactosespaltung und der Prunasin- und β -Glucosidspaltung, in süßen und bitteren Mandeln und Aprikosenkernen ergeben sich keine konstanten Werte.

Zur Isolierung des Emulsins werden die Mandeln durch $\frac{1}{4}$ -std. Erwärmen bei 40–70° enthäutet, zerkleinert, in der hydraulischen Presse von der Hauptmenge des Öles befreit und durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit 3 und 2 Vol. Ä. vollständig entfettet. Das feinst gemahlene Pulver ($\frac{1}{3}$ des Mandelgewichtes) zeigt sowohl bei bitteren wie bei süßen Mandeln den Zeitwert 425–500. 100 g Pulver werden mit 200 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 verrührt, mit 100 ccm W. verd. und 5 Stdn. geschüttelt. Die ungel. Rückstände werden abzentrifugiert und noch 2–3 mal mit verd. NH_3 ausgewaschen. Die vereinigten Auszüge werden durch Zugabe von 300 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure von der Hauptmenge gel. Eiweißes befreit. Das Filtrat wird mit der 4-fachen Menge A. gefällt, und der weiße Nd. mit A. und Ä. getrocknet. Ausbeute 2,5–3,5 g vom Zeitwert 16–25. Das Pulver wird mit etwa 30 Vol. W. angerührt und zentrifugiert, wobei Verunreinigungen (Protein) ungel. bleiben. Bei der Fällung des Zentrifugates mit A. erhält man ein Emulsin vom Zeitwert 10–18. Die hochwertigen Präparate verschlechtern sich beim Aufbewahren. Die Emulsinpräparate sind in W. ll., in großer Konz. mit hellbrauner Farbe. HCl erzeugt einen Nd. FEHLINGSche Lsg. wird beim Erhitzen mit W. nicht reduziert, dagegen bei Ggw. von verd. Säure. Millon-, Biuret- und Xanthoproteinrk. sind schwach positiv, $[\alpha]_D = -60^\circ$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 172 bis 200. 5/12. [15/9.] 1921. München, Chem. Lab. der Bayer. Akad. der Wissenschaften.) GUGGENHEIM.

Willy Mayer, *Neuere Ansichten über die Rolle des Kaliums im Pflanzen- und Tierkörper*. Vortrag über die Ergebnisse neuerer Arbeiten über die Bedeutung des K im Pflanzen- und Tierkörper, über den Einfluß des K auf die Kohlehydratbildung und die Eiweißsynthese und die radioaktive Wrkg. (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 589–93. 29/11. [14/11.*] 1921.) JUNG.

Ernst Deussen, *Die Gramsche Bakterienfärbung, ihr Wesen und ihre Bedeutung. II. Teil.* Zu dem bereits erstatteten Referat (C. 1921. III. 1359.) sei noch nachgetragen, daß nach dem für Hefe angegebenen Verf. auch gramfrei gemachte Joghurtbacillen wieder gramfärbig gemacht werden können. Hühnereiweiß, Lecithin und Pepton vermochten durch die Zellmembran von Hefe und Joghurt gar nicht, Casein nur in geringem Maße zu diffundieren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 512—22. 22/9. 1921. Leipzig, Lab. f. angewandte Chem. u. Pharm.; Hygien. Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

Klostermann, *Über eiweißfreien Agar-Agar.* Es wird folgendes Verf. zur Herst. von eiweißfreiem Agar angegeben: 30 g Agar wurden mit dem 4—5fachen Vol. 8%ig. alkoh. KOH gemischt und einige Zeit auf etwa 60—70° erwärmt. Die Mischung wurde einige Tage aufbewahrt und täglich mehrmals erwärmt. Darauf wurde die Lauge vom Agar abgenutscht, dieser mit A. ausgewaschen und abermals mit der 2—4fachen Menge 8%ig. KOH behandelt. Diese Behandlung wurde noch ca. dreimal wiederholt. Schließlich wurde abgeseugt, mit A. nachgewaschen und der Rückstand — in gleicher Weise wie vorher mit KOH — mit reinem A. behandelt. Nachdem dieser etwa dreimal erneuert war, wurde der Agar noch zweimal mit schwach essigsauer A. behandelt, schließlich abfiltriert und vorsichtig bei 60—70° getrocknet. Der gereinigte Agar löst sich vollkommen klar und fast farblos in W. auf, seine 0,5%ig. Lsg. gelierte sehr gut. Er erwies sich als N-frei. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 262—65. 2/12. 1921. Halle a. S.)
BORINSKI.

R. Otto und H. Munter, *Zum d'Herelleschen Phänomen.* Das Agens konnte mit identischen Eigenschaften aus Stuhlfiltraten, aus dem Tierkörper und auch aus reinen Kulturen gewonnen werden. Es wird die Ansicht bevorzugt, daß es sich um ein an aller kleinste Bakterienteilchen gebundenes Ferment handle. Die Wirksamkeit ließ sich auch im Tiervers. nachweisen, Verss. bei Behandlung menschlicher Darmerkrankungen (Typhus, Ruhr) führten aber nicht zu einwandfreien Erfolgen. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1579—81. 29/12. 1921. Berlin, Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH“.)
SPIEGEL.

Arthur I. Kendall, *Bakterien als chemische Reagenzien.* Die allgemeinen Eigenschaften der Bakterien werden besprochen, hervorgehoben wird ihr großer Nährstoffverbrauch, der durch die rasche Vermehrung und die im Verhältnis zum Gewicht große Körperoberfläche bedingt ist. Die verschiedenen Nährstoffe für Bakterien werden behandelt. Sind neben Proteinen Kohlenhydrate zugegen, werden von vielen Bakterien zuerst diese verbraucht. Die verschiedenen Zucker werden trotz ihrer sehr ähnlichen Konst. von Bakterien genau unterschieden, darauf läßt sich eine Verwendung bestimmter Bakterien als Reagenzien auf Zuckernarten gründen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Rk. auf Lackmus, welche die Prodd. der Fermentation von Kohlenhydraten oder Proteinen geben. (Chem. Metallurg. Engineering 24. 56—60. 12/1. 1921.)
ZAPPNER.

E. Wollman, *Über die Bedeutung der Mikroorganismen bei der Darstellung von Vitaminen.* Füttert man Meerschweinchen mit einer Nahrung, bei der Skorbut auftritt, so erkranken die Versuchstiere trotz Zugabe von Milchsäurebakterien. Auch Amylomucor β verhindert bei Tauben nicht das Auftreten von Skorbut. Daraus schließt Vf., daß von diesen beiden Bakterien das Vitamin C nicht produziert wird. (C. r. soc. de biologie 85. 801—3. 5/11.* 1921. Paris, Inst. PASTEUR.)
SCHMIDT.

Masaaki Koike, *Die Lebensdauer der Schildkröten- und Trompetenbacillen im Meerschweinchen und ihr kulturelles und biologisches Verhalten bei Tierpassagen.* Vers. über die Lebensdauer der Schildkrötenbacillen im Warmblüterkörper führten

zu folgenden Ergebnissen: Bei subcutaner und intramuskulärer Impfung von Schildkrötenbacillen in kleiner Dosis (5—10 mg) blieben die Bacillen 3—5 Wochen, bei intraperitonealer Impfung in kleiner Dosis (6—12 mg) meistens 4—8 Wochen lebensfähig. Mit der Erhöhung der Dosen erhöhte sich auch die Lebensdauer der Bacillen. Bei cutaner Einverleibung mittels Einreibung in die gesunde Haut drangen die Bakterien durch die Haarfollikel in die tieferen Hautpartien, waren aber nur bis zum 3. Tage mkr. bis zum 4. kulturell nachweisbar. Inhalationsverss. mit Meerschweinchen und Mäusen verliefen bei beiden Bakterienarten negativ. Trompetenbacillen blieben bei subcutaner und intramuskulärer Impfung in kleiner Dosis (5—12 mg) meist 3—5 Wochen, bei intraperitonealer Impfung in kleiner Dosis (6—12 mg) meist 4—8 Wochen lebensfähig; mit der Erhöhung der Dosen erhöht sich auch ihre Lebensdauer. Zwischen den geprüften Schildkröten- und Trompetenbacillen bestehen demnach nur wesentlichen nur quantitative Unterschiede. Bei Passageverss. konnte eine Virulenzsteigerung von Schildkrötenbacillen nicht beobachtet werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 444—92. 2/12. 1921. Berlin, Hygien. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Bernhard Hayen, *Vergleichende Untersuchungen über Paratyphusbacillen*. Die an einer größeren Anzahl von Stämmen ausgeführten Unterss. bestätigen die Ansicht UHLENHUTS und anderer Autoren, daß die der Paratyphusgruppe angehörenden Bacillen biochemisch und serologisch ein sehr labiles Verb. zeigen und daß geringe Abweichungen von der Regel nicht dazu berechtigen, für den betreffenden Bacillensamm eine Sondergruppe aufzustellen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 29. 681—82. 31/12. 1921. Hannover, Hyg. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.)

BORINSKI.

Laurence F. Foster, *Die Beziehung der Wasserstoffionenkonzentration zu Wachstum, Lebensfähigkeit und fermentativer Tätigkeit des Streptococcus haemolyticus*. Der Coccus vermag Hexosen u. Disaccharide, nicht aber Polysaccharide zu vergären. Die in mit verschiedenen Zuckerarten versetzter Bouillon erzielbare End-[H⁺] schwankt zwischen $p_H = 4,85$ und $5,40$ (am niedrigsten bei Glucose, am höchsten bei Lactose) und wird mit Glucose bei $0,2\%$ erreicht. K_2HPO_4 beeinflußt bis 1% die End-[H⁺] nicht, Pferdeserum wirkt als Puffer. Es werden 5 Perioden der Säurebildung unterschieden, und der Einfluß verschiedener Faktoren auf diese wird besprochen. — Die optimale [H⁺] für B. von Säure ist bei $p_H = 7,8$. Die Säuerung der Zuckerbouillon ist die Hauptursache für das Zugrundegehen der Streptokokken. Ebenso wirkt Milchsäure oder Essigsäure bei $p_H = 5,25$. (Journ. of Bacteriol. 6. 161—209. 1921. B. rkeley, Univ. of California; Ber. ges. Physiol. 10. 304—5. Ref. SCHNABEL.) Sp.

G. Schröder, *Weitere Untersuchungen über einige den Tuberkelbacillen verwandte säurefesteste Saprophyten*. Bemerkungen zu der Arbeit von LANGE (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93. 43; C. 1921. III. 961.). (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 493. 2/12. 1921.)

BORINSKI.

Bruno Lange, *Weitere Untersuchungen über einige den Tuberkelbacillen verwandte säurefesteste Saprophyten*. Polemik (Vgl. SCHRÖDER. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 493; vorst. Ref.) (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 494. 2/12. 1921.)

BORINSKI.

Selma Meyer, *Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Pathogenität klinisch virulenter und klinisch avirulenter Diphtheriebacillen*. In Verss. am Meerschweinchen wurde die Pathogenität klinisch virulenter und klinisch avirulenter Diphtheriebacillen durch den Vergleich des Tierexperiments mit dem Befund und Verlauf der humanen Erkrankung geprüft. Die Erreger maligner Diphtherie beim Menschen hatten auch im Tierkörper akut tödende Wrkg. Leichten klinischen Erkrankungen entsprachen nicht immer Bacillen gleich geringer Virulenz. Die Verss. mit Bacillen von Bacillenträgern, Rekonvaleszenten und Dauerträgern nach diphtherischer Er-

krankung deckten fast durchweg stark krankmachende Eigenschaften der Bacillen auf. Als Infektionsquellen sind daher die Träger von Bacillen ebenso zu bewerten wie die akut Erkrankten und wie die schwer Erkrankten. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 172—91. 2/12. 1921. Düsseldorf, Akad. Kinderklinik.) BORINSKI.

H. Davide und K.-G. Dernby, *Studie über die Produktion des Diphtherietoxins*. (Vgl. Journ. of Pathol. and Bacteriol. 24. 150; C 1922. I. 289.) Bei den neuen Verss. wurde eine durch Trypsin verdaute Fleischbrühe verwendet. Die Ergebnisse bzgl. des Einflusses der $[H^+]$ auf das Wachstum des Diphtheriebacillus sind ähnlich den früheren, nur sind die Grenzen der optimalen Rk. weiter, $p_H = 6,9-7,6$. Es wurde in diesem Nährboden sehr starke B. von Toxin erhalten, der Toxingehalt ist bei geeigneter Anfangs- $[H^+]$, $p_H = 6,9-7,2$, am stärksten am 6. und 7. Tage, während bei $p_H = 7,3-7,7$ der kritische Punkt früher erreicht wird. Für Herst. im Großen erwies sich Anfangs- $p_H = 7,1-7,2$ und Entfernen aus dem Brutschranke, ehe $p_H = ca. 8,2$ überschritten war, am günstigsten. (C. r. soc. de biologie 85. 1177—81. 17/12. [6/12.*] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

K.-G. Dernby und B. Allander, *Produktion des Tetanustoxins*. (C. r. soc. de biologie 85. 1181—82. 17/12. [6/12.*] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Staatslab. — C. 1922. I. 289.) SPIEGEL.

Fritz Sieke, *Phenolbildung durch Bakterien*. Phenol entsteht bei dem Abbau der Eiweißkörper aus dem Tyrosin unter Abspaltung der Alaninseitenkette durch bakterielle Einw. Zum Nachweis des Phenols in Kulturen wird die von FRIEBER (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 86. 58; C. 1921. II. 980) ausgearbeitete BERTHELOT-LEXSche Rk. empfohlen. Brauchbar ist ferner die Formaldehydschwefelsäurek. nach MARQUIS. Das Phenol kann aus der Kultur abdestilliert werden, wobei einerseits kein Alkaliphenolat, andererseits keine freie Säure vorhanden sein darf. Da manche Bakterienarten aber starke Alkalibildner sind, muß man mit einer Säure neutralisieren und dann sodaalkal. machen. Will man die Dest. vermeiden, so kann man das in einer Kultur entwickelte Phenol mit A. ausschütteln. Zur Züchtung der phenolbildenden Bakterien ist das von RHEIN (Biochem. Ztschr. 84. 247; C. 1918. I. 457) angegebene Tyrosinw. geeignet. Da einige wichtige pathogene Keime auf diesem Nährboden nicht gedeihen, wurde FRIEBERscher Trypsinbouillon 0,3% Tyrosin zugesetzt. Es gingen darin alle Arten an. Es wird eine Methode angegeben, mit der eine Reihe phenolbildender Stämme isoliert wurde. Das morphologische, kulturelle und serologische Verh. von *Bact. coli phenologenes* u. *Bact. paracoli phenologenes* wird beschrieben. Die Colistämme mit der Fähigkeit, Tyrosin zu Phenol abzubauen, sind in der Natur weit verbreitet und finden sich bei etwa 85% aller Menschen als regelmäßige Darmbewohner. Außer diesen beiden Colistämmen wurden noch als phenolbildend festgestellt: drei Stämme von Hübnercholera und zwei Stämme des PEREZschen Ozaenabacillus. Bei diesen 5 Stämmen wurde außerdem auch Indolbildung in Trypsinbouillon beobachtet. Alle phenolbildenden Stämme entfärben sich bei der GRAMschen Färbung. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 214—23. 2/12. 1921. Frankfurt a. M.) BORINSKI.

Paolo Fiori, *Beobachtungen an anaeroben Keimen*. Dem *B. perfringens* sehr ähnlich ist ein als *B. symptomaticus* bezeichneter Anaerobier, der wie jener für Kaninchen sehr virulent ist und bei ihnen Hämolyse hervorruft, aber im Gegensatz zu jenem schwach beweglich ist und Milch nur sehr langsam unter Peptonisierung (perfringens rasch unter Säure- und Schaumb.) koaguliert. (Boll. d. Ist. sieroterap. milanese 2. 65—79. 1921. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 304. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Torbjørn Gaarder und Oscar Hagem, *Versuche über Nitrifikation und Wasserstoffionenkonzentration*. Bei Verss. mit Gemischen von Nitrat- und Nitritbildnern

ergab sich, daß die Nitrifikation an bestimmte $[H^+]$, optimal bei $p_H = 7,0$, gebunden ist, während das Optimum der Nitritb. bei 7,8 liegt. Von Einfluß ist die Art des Puffers. (BERGENS museums aarbok 1919—20. Naturvidensk. raekke Nr. 6. 31 S. Sep. v. Vf.; Ber. ges. Physiol. 10. 305. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Die experimentelle epidemische Encephalitis beim Kaninchen. I. Vom Gehirn herrührendes Virus.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 823; C. 1922. I. 208.) Die Infektion mit reinem Virus entwickelt sich beim Kaninchen in der Regel langsam. In einem Falle, wo sich neben dem Virus Bakterien in der zur Infektion dienenden Gehirns substanz fanden, konnte damit eine schneller verlaufende Infektion hervorgerufen werden, mit einem daraus gewonnenen gereinigten Virus wieder nur langsam. (C. r. soc. de biologie 85. 1182 bis 1185. 17/12. [6/12.*] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

C. Kling, H. Davide und F. Liljenquist, *Die experimentelle epidemische Encephalitis beim Kaninchen. II. Virus aus dem Nasopharyngealsekret.* (I. vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1182; vorst. Ref.) Dieses Virus verhält sich ebenso wie dasjenige aus dem Gehirn. (C. r. soc. de biologie 85. 1186—88. 17/12. [6/12.*] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Staatslab.) SPIEGEL.

E. Freudenberg und O. Heller, *Über Darmgärung. I. Was leistet die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Säuglingsstuhles für die Beurteilung der Darmgärung? II. Über den Einfluß von Eiweiß und Kalk auf die Gärung.* Vf. wenden sich gegen den Einwand EITELS, daß der Einfluß der für die Pathogenese der Ernährungsstörungen so wichtigen flüchtigen Fettsäuren auf die wahre Stuhlkr. gering sei. Die Beobachtungen EITELS deuten sie als von „Pufferung“ der Stühle herrührend. Das Pufferungsvermögen der Frauen- und Eiweißmilchstühle ist sehr groß, das der sauren dyspeptischen Stühle gering. Bei jenen verhindert die Pufferwrkg. die Entstehung eines p_H im Dickdarm von einer Größenordnung, welche die Anwesenheit genügender Mengen freier niederer Fettsäuren ermöglicht, um Reizwrkgg. auszulösen. Es besteht eine Beziehung zwischen Stuhlkr. und Nahrung insofern, als bestimmte Formenkreise von Darmbakterien ebensowohl an gewisse Nahrungsformen wie an einen in begrenztem Umfange variablen p_H in ihrer Existenz im Darm gebunden sind.

Bruststuhlfremde Bakterienarten, die nach reiner Frauenmilchnahrung in der Darmflora auch bei starker Acidität des unteren Dickdarminbaltes fehlen, treten sofort auf, wenn reines Eiweiß zugelegt wird, aber in so geringer Zahl, daß die Acidität nicht geändert wird. Bei alkal. und kreibehaltigen Frauenmilchstühlen treten trotz Alkalität und Degeneration der Flora Fäulniserreger nicht auf, offenbar wegen der geringen Eiweißkomponente der Frauenmilch. Bei reiner Kalkzulage wird weder die Acidität noch die Flora verändert. Eiweißkalkpräparate ermöglichen bessere alkalisierende Wrkg., da hier wohl die biologischen Bedingungen für eine starke Zunahme der Proteolytenflora geschaffen werden. (Jahrb. f. Kinderheilk. 94. 251—57. 95. 314—31. 1921. Heidelberg, Kinderklinik; Ber. ges. Physiol. 10. 242. Ref. DAVIDSOHN.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Urban Olsson, *Über Vergiftungserscheinungen an Amylasen.* 2. Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 114. 51; C. 1921. III. 1290.) Das Aciditätsoptimum der Speichelamylase wurde bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaCl und Na-Acetat zu $p_H = 6,4$ festgestellt. Die Vergiftung der Malz- und Speichelamylase durch verschiedene Agenzien—J, Phenylhydrazin, NH_4OH , Semicarbacid, $Na_2S_2O_8$, KCN, NH_4 Molybdat, Na Wolframat, NaF, Leucin, Alanin, $CuSO_4$, Anilin, HCHO, Uranyl-sulfat, $FeCl_3$, $ZNSO_4$, $HgNO_3$, Hg_2Cl_2 , $HgCl_2$ — nimmt gewöhnlich mit der Zeit zu. Doch zeigen sich dabei erhebliche Unterschiede, je nach der Art des ver-

wendeten Giftes; so erreicht die CuSO_4 -Vergiftung ihr Maximum schon nach $\frac{1}{2}$ Stde., während bei NH_4OH , NH_4 -Molybdat, Na-Wolframat und Anilin die Vergiftung sehr langsam fortschreitet. Bei HgNO_3 und J ist die Vergiftung momentan. Die Giftempfindlichkeit der Speichelamylase ist geringer als die der Malzamyase. J- und F-Ionen vergiften die Malzamyase nicht. FeCl_3 ist bei niedrigen Konz. ein schwacher Aktivator, höhere wirken toxisch. Freies J ist sowohl für Speichel wie für Malzamyase ein starkes Gift. Anilin und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ regenerieren J-vergiftete Malzamyase nicht. Durch Dialyse wird der Speichelamylase ein Aktivator entzogen, welcher im wesentlichen aus den zur diastatischen Wrkg. erforderlichen Salzen besteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 91—145. 5/12. [9/9.] 1921. Stockholm, Biochem. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

John H. Northrop, *Vergleichende Hydrolyse der Gelatine durch Pepsin, Trypsin, Säure und Alkali*. Gelatine wird nacheinander der Einw. der hydrolysierenden Agenzien unterworfen, und der Grad der Hydrolyse durch Formoltitration festgestellt. Es zeigt sich, daß Trypsin alle Glieder spaltet, die auch von Pepsin angegriffen werden. Das Umgekehrte ist aber nicht der Fall. Die Atomgruppierungen, die von Pepsin sehr schnell gespalten werden, werden von Trypsin nur langsam angegriffen. Die Bindungen, die von Pepsin und Trypsin gespalten werden, werden auch zuerst und am schnellsten von Alkali gel., sind aber sehr widerstandsfähig gegenüber Säure. (Journ. Gen. Physiol. 4. 57—71. 20/9. [23/6.] 1921. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SCHMIDT.

F. A. Cajori, *Einige Nährigenschaften von Nüssen*. II. *Die schwarze Walnuß als eine Quelle von adäquatem Eiweiß*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 583; C. 1921. I. 42.) Im Gegensatz zu anderen Nüssen genügen die schwarzen Walnüsse nicht zur völligen Deckung des Eiweißbedarfes in sonst „vollständigen“ Nahrungsgemischen. Um zu prüfen, ob dies an der Beschaffenheit des Eiweißes liege, wurde dieses näher untersucht. Als Haupteiweißstoff ergab sich ein Globulin, von dessen N 9,8% als Amid, 3,6% als Humin, 22,9% als Arginin, 3,7% als Histidin, 0,8% als Cystin, 6,2% als Lysin, 51,7% als Monoamino- und 0,8% als Nichtamino-N vorhanden sind. Im Einklange mit der danach zu erwartenden Hochwertigkeit hat sich dann auch Preßkuchen aus zuvor mit Lauge behandelten Nüssen als vollwertige Eiweißquelle bei jungen Ratten erwiesen. Der Faktor, der bei unbehandelten Nüssen die Verwertbarkeit hindert, ist die Ggw. von Tanninen. (Journ. Biol. Chem. 49. 389—97. Dezember. [13/10.] 1921. Palo Alto, Stanford Univ.) SP.

W. Kolmer und Ferd. Schëminzky, *Ernährungsversuche an Kaulquappen und die Bedeutung des Tryptophans*. Die Verss. ergaben, daß auch für Kaulquappen der Tryptophankomplex auf die Dauer zur Ernährung nötig ist. Ein besonders lange lebenserhaltender Faktor scheint in dem Gemisch Serumeiweiß + Stärke, ein wachstumsfördernder in dem Gemisch Blutkörperchen + Stärke vorzuliegen. Tiere, die mit diesen beiden Gemischen oder mit Stärke, Serumeiweiß + Speck ernährt wurden, zeigten dauernd große Lebhaftigkeit, Hungertiere oder mit Blutkörperchen + Speck ernährte weniger, mit Algennahrung + Speck ernährte noch weniger. Fütterung mit Bluteiweiß-, z. T. auch mit Blutkörperchengemischen schien die Lungenentw. zu begünstigen. Mit Ausnahme der Reihe Serumeiweiß + Stärke zeigte sich die Sterblichkeit mehr oder minder von der Temp. abhängig. — Die benutzten Nahrungsgemische enthielten keineswegs alle zum n. Wachstum und zur Entw. notwendigen Faktoren, auch nicht bei Zusatz gewisser Vitamine durch Hefe. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 93—101. 8/12. [5/8.] 1921. Wien, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Wilhelm Knoepfelmacher, *Avitaminosen im Kindesalter*. Zusammenfassender Fortbildungsvortrag. (Wien. klin. Wchschr. 71. 1957—63. 12/11. [18/7.*] 1921. Wien.) ARON.

W. R. Hess, *Die Rolle der Vitamine im Zellchemismus*. Die Avitaminosen sind als Ausdruck einer quantitativen oder qualitativen Insuffizienz eines bestimmten oder einzelner Fermentprozesse zu deuten, unter welchen namentlich die Oxydationsfermente eine Rolle spielen. Vgl. verglich die Gewebsatmung verschiedener Organe n. und avitaminoser Tauben in mit NaHCO_3 gepufferter Ringerlsg. ($p_H = 8$) bei ca. 30° mit Hilfe der Dinitrobenzolmethode von LIPSCHITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 109. 189; C. 1920. III. 261). Danach spricht sich die Intensität der Atmung in der B. des mit gelblicher Farbe l. Nitrophenylhydroxylamins aus. Die Farbe der Gelbtönung wurde mit einer gestuften Skala auf photographischem Wege verglichen. Mit Ausnahme der Lunge ragen bei allen Organen, besonders prägnant bei denjenigen mit intensiver Atmung (Leber, Niere, Gehirn), die Werte von Gesundtieren über diejenigen von Avitaminosetieren bedeutend heraus. Bei 2 kurativ geheilten Avitaminosetieren verhielt sich nur das Gehirn wie dasjenige n. Tauben. Durch subletale Dosen (0,2—0,4 mg pro 100 g Körpergewicht) KCN gelingt es, an den Tauben in vivo durch Ausschaltung der Gewebsoxydasen eine Hemmung der Gewebsatmung herbeizuführen, als deren Folge die typischen Symptome einer Avitaminose auftreten, und da auch sämtliche bekannten Symptome der Avitaminose (Temperaturabfall, Herabsetzung des respiratorischen Stoffwechsels, Frieren, Insuffizienz des Verdauungsapp.) sich ohne Schwierigkeit als Äußerung einer gehemmten Gewebsatmung deuten lassen, wird angenommen, daß die Taubenavitaminose auf eine spezifische Schädigung der Oxydationsfermente der Gewebe zurückzuführen ist. Ein Beweis hierfür liegt auch in der Tatsache, daß die Avitaminosetiere auf KCN leichter und mit bedeutend schwereren Symptomen reagieren als gesunde. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 284—308. 27/12. [30/9.] 1921. Zürich, Physiol Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Harriette Chick und Elsie J. Dalyell, *Einfluß von Nahrungsstoffen, welche reich an accessorischen Faktoren sind, auf die Entwicklung zurückgebliebener Kinder*. Beobachtungen an 9 Kindern eines Wiener Findlingheimes im Alter von 12—31 Monaten zeigen, daß Zulagen frischen Rübensaftes, der den antiskorbutischen Faktor enthält, und Zulagen von Lebertran und Butterfett, welche den fettlöslichen accessorischen Faktor liefern, die Gewichtszunahme und die körperliche Entw. der Kinder außerordentlich zu fördern vermögen. Die Ernährung der vorher zurückgebliebenen Kinder wies keinen Mangel an Calorien auf. Besonders durch den Mangel an dem antiskorbutischen Faktor scheint die Entw. der Kinder stark zurückgeblieben zu sein. Durch Zulage der vorher zu knapp vertretenen accessorischen Nährstoffe erreichten die Kinder selbst nach fast 2 Jahre dauernder Wachstumshemmung innerhalb von 6—12 Monaten n. Gewicht und n. Entwicklungszustand. (Brit. Medical Journal 1921. II. 1061—66. 24/12. 1921. Wien, Landes-Zentral-Kinderheim.)

ARON.

G. Bruton Sweet, *Die Ätiologie der Rachitis*. Es ist nicht erwiesen, daß ein Mangel an dem fettlöslichen A-Vitamin Rachitis hervorruft. Rachitis ist vornehmlich bedingt durch eine Ernährung, in der frische tierische Nahrungstoffe, wahrscheinlich geeignetes Protein, fehlen, oder durch Störungen der Verdauung, welche die Eiweißassimilation beeinflussen. Die charakteristischen Stoffwechselstörungen bei der Rachitis sind in zweiter Linie bedingt durch eine mangelhafte Sekretion einer oder mehrerer endokriner Organe, wahrscheinlich hauptsächlich der Thymus. Das Halten junger Tiere in der Gefangenschaft, der dadurch hervorgerufene Mangel an Sonnenschein, Bewegungsfreiheit und Sauberkeit sind wichtige Faktoren, um die Schwere der Krankheitsentw. zu steigern. (Brit. Medical Journal 1921. II. 1067—68. 24/12. 1921. Sidney [Australien].)

ARON.

P. G. Shipley, E. V. Mc Collum und Nina Simmonds, *Studien über experimentelle Rachitis*. IX. Verletzungen in den Knochen von Ratten, die an unkompliziertem

Beri-Beri erkrankt sind. (VIII. vgl. Journ. Biol. Chem. 47. 507; C. 1921. III. 1040. Vgl. auch Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 32. 160; C. 1922. I. 102.) Ratten, die, mit einer bis auf das Fehlen des Antiberiberifaktors (B) vollständigen Kost gefüttert, die Erscheinungen der Polyneuritis zeigten, wiesen in ihren Knochen Veränderungen auf, die mit denen von Meerschweinchen bei akutem und unkompliziertem Skorbut übereinstimmen, bei Zusatz von B zur Kost nicht. Bei einer Kost, die nur des fettl. Faktors A entbehrt, werden die Knochen zwar porös, zeigen aber sonst keine Ähnlichkeit mit den skorbutischen. (Journ. Biol. Chem. 49. 399—410. 5 Tafeln. Dezember [11/10.] 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) Sp.

G. Bessau, S. Rosenbaum und B. Leichtentritt, Zur Pathogenese der akuten alimentären Ernährungsstörungen. 2. Mitteilung. *Nahrung und Magenverweildauer.* Die längere Magenverweildauer der Kuhmilch gegenüber der Frauenmilch ist nach den Verss. der Vff., gleichen Fettgehalt beider Arten vorausgesetzt, durch das Kuhmilcheiweiß bedingt. Dessen Einfluß kann durch peptische Vorverdauung ausgeschaltet und so die Verweildauer gegenüber der ursprünglichen Milch um durchschnittlich 23% verkürzt werden. (Jahrb. f. Kinderheilk. 95. 123—38. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Phys. 10. 240. Ref. LEICHTENTRITT.) SPIEGEL.

C. Eijkman, Der Stoffwechsel des Menschen in den Tropen. Entgegen ALMEIDA (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 18. 958; C. 1921. I. 505) fand Vf. den Grundumsatz bei Eingeborenen wie bei Europäern in den Tropen gleich demjenigen im gemäßigten Klima. (Journ. de Physiol. et de Pathol. gén. 19. 33—35. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 239. Ref. THOMAS.) SPIEGEL.

André Gouin und P. Andouard, Stickstoffschwund im Verlaufe der Verdauung. Vff. nehmen an, daß beim Stoffwechsel Verluste an Stickstoff in gasförmigem Zustand eintreten können, die aber ihrer geringen Menge wegen in den gasförmigen Ausscheidungen der Tiere nicht festgestellt werden können. Sie glauben solche N-Verluste durch Bilanzverss. an Kälbern und Schweinen dadurch nachgewiesen zu haben, daß sie die Summe des in den Ausscheidungen gefundenen N und des zum Ansatz gebrachten, aus der Körpergewichtszunahme ermittelten N geringer fanden als die Menge des aufgenommenen N. (Bull. de la soc. scient. d'hyg. aliment. 9. 381—87. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 238. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

John Addyman Gardner und Francis William Fox, Über die Entstehung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus. 12. Teil. *Über die Ausscheidung von Sterinen beim Menschen.* (10. vgl. ELLIS u. GARDNER, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 13; C. 1913. I. 1048.) Der frühere Schluß, daß beim Menschen die Menge des im Kote ausgeschiedenen Cholesterins wesentlich von der mit der Nahrung zugeführten abhängt, bedarf einer Nachprüfung, da inzwischen die Kenntnisse über die in den Faeces vorhandenen Sterine erweitert (vgl. GARDNER, Biochemical Journ. 15. 244; C. 1922. I. 56) und die analytischen Methoden verbessert (vgl. GARDNER, WILLIAMS u. FOX, Biochemical Journ. 15. 363. 376; C. 1921. IV. 1257) wurden. In den meisten Verss. wurde jetzt größere Ausfuhr als Zufuhr von Cholesterin gefunden. Das ausgeschiedene Cholesterin stammt daher nicht nur aus der Nahrung, sondern z. T. auch aus der Galle. Es muß im Organismus ein zur Cholesterinsynthese befähigtes Organ vorhanden sein. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 92. 358—67. 1/12. [11/7.] 1921. South Kensington, Univ. of London, Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Graham Lusk, unter technischer Beihilfe von James Evenden, Tierische Calorimetrie. XVIII. (oder XVII. D. Ref.) *Das Verhalten von verschiedenen intermediären Stoffwechselprodukten zur Hitzeerzeugung.* (XVI. vgl. ATKINSON, LUSK und SODERSTROM, Journ. Biol. Chem. 40. 79; C. 1920. III. 696. Vgl. auch ANDERSON

und Lusk, Journ. Biol. Chem. 32. 421; C. 1921. III. 740.) Es wird die Erhöhung der Wärmeproduktion verfolgt bei Zusatz von gewissen Stoffen zu einer aus 400 ccm Brühe mit einem Gehalte von 2,5 g Fleischextrakt bestehenden Zufuhr, die für sich die Wärmeerzeugung eines Hundes von 16 Cal Grundumsatz um 0,5 Cal pro Stde. erhöhte. 8 mg NaHCO_3 bewirkten keine weitere Änderung, 3 g Essigsäure Erhöhung um 3,1 Cal., 4,8 g Milchsäure um 2,7 Cal., 10 g Na-Lactat aber nur um 1,4 Cal., 7,6 g Glykolsäure um 1,5 Cal., als Na-Salz nur um 0,88 Cal., 18 g HCl um 1,6 Cal., 9,55 g Glycin, mit NaHCO_3 neutralisiert, um 5,3 Cal., 58 g Glucose oder 50 g Glucose + 8 g Milchsäure um 4,7 bezw. 4,6 Cal., 50 g Glucose + 3 g Essigsäure um 7,23 Cal., alles pro Stde. Nach den letzten Ergebnissen verhält sich Milchsäure wie ein Zwischenprod. des Zuckerstoffwechsels, Essigsäure eher wie ein solches des Fettstoffwechsels. (Journ. Biol. Chem. 49. 453—78. Dezember [13/10.] 1921. New York City, Cornell Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

Sophia A. Taistra, *Tierische Calorimetrie*. XIX. *Der Einfluß von Säuren auf die Kohlenstoffdioxid bindende Kraft des Blutplasmas*. (XVIII. vgl. LUSK und EVENDEN, Journ. Biol. Chem. 49. 453; vorst. Ref.) Es wird der Einfluß von Säuren in Mengen, die den in den Calorimeterverss. der letzten Mitteilung benutzten entsprechen, auf die Herabsetzung der NaHCO_3 -Menge im Blute untersucht. Zwischen dieser und der spezifisch dynamischen Wrkg. ergab sich keine Beziehung. (Journ. Biol. Chem. 49. 479—83. Dezember [13/10.] 1921. New York City, Cornell Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

Alfred Chanutin, *Tierische Calorimetrie*. XX. *Der Einfluß der Einführung von Fleisch und Glycin und Alanin auf die Kohlenstoffdioxid bindende Kraft des Blutplasmas*. (XIX. vgl. TAISTRA, Journ. Biol. Chem. 49. 479; vorst. Ref.) Die Zufuhr von Fleisch oder Aminosäuren kann zwar die Alkalireserve eines Hundes, gemessen an der CO_2 bindenden Kraft des Plasmas, wesentlich steigern. Da aber NaHCO_3 ohne Einfluß auf die Wärmeerzeugung ist (vgl. LUSK und EVENDEN, vorst. Ref.), so kann die in den Stdn. unmittelbar nach Fleischezufuhr eintretende große Zunahme der Wärmeerzeugung nicht durch irgendeine Änderung in der Alkalireserve beeinflußt sein. (Journ. Biol. Chem. 49. 485—86. Dezember [13/10.] 1921. New York City, Cornell Univ. Med. Coll.) SPIEGEL.

H. Cardot, *Einwirkung hypertoniischer Ringerlösung auf das isolierte Herz von Helix pomatia*. Taucht man das isolierte Herz der Weinbergschnecke in eine hypertoniische Ringerlsg., so folgen auf einige unregelmäßige Kontraktionen langsame regelmäßige, die Diastole ist im Gegensatz zur Systole in ihrer Dauer verlängert, der Tonus des Herzmuskels erheblich vermindert. Legt man das Herz vorher in isotoniische Ringerlsg., so ist der Übergang des n. Rhythmus in den langsamen ein allmählicher. (C. r. soc. de biologie 85. 813—16. 5/11.* 1921. Paris, Lab. de physiol. de la Faculté de méd.) SCHMIDT.

H. Rogge, *Das Kochsalz in der Wundbehandlung*. Hochprozentige NaCl-Lsgg. dürfen wegen ihrer Reizwrkg. nicht bei Wunden verwendet werden, bei denen eine erhöhte Infektionsgefahr besteht. Bei empfindlichen Wunden wirkt auch physiologische NaCl Lsg. schon reizend. Je höher die Konz. der Lsg. und die Empfindlichkeit der Wunden ist, um so längere Pausen bezw. reizlose Behandlung müssen eingeschaltet werden. (Dtsch. med. Wchsebr. 47. 1527. 15/12. 1921. Lübeck) BO.

Vincenzo Fiol, *Die Wirkungen des Bleis auf die osmolytische Resistenz der roten Blutkörperchen und auf die Hämolyse*. Neutrale Pb-Acetatlg. steigert anfangs die Minimal- und vermindert die Maximalresistenz (später auch jene) gegenüber Osmose und Hämolyse. Die Wrkg. wird beschleunigt durch Erhöhung der Temp. und der Konz. des Pb. Bei genügend langer Einw. führt jede Pb-Konz. schließlich zu völliger Hämolyse. (Folia med. 6. 587—92. 1920. 7. 82—89. 201—15. 1921. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 250. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

M. R. Bonsmann, *Über Jodismus bei Potatoren*. Ein wesentliches disponierendes Moment für akuten Jodismus ist der chronische A.-Mißbrauch, wahrscheinlich infolge des chronischen Reizzustandes der Schleimhäute der oberen Luftwege. In vielen Fällen wurde eine starke Pilocarpinrk. als Zeichen der wahrscheinlich durch den A. bedingten Übererregbarkeit der Speicheldrüsen festgestellt. Gelegenheit zu Erkältungen fördert, laetische Infektion verringert die Neigung zu Jodismus. (Münch. med. Wchschr. 68. 1676—78. 30/12. 1921. Köln, Med. Univ.-Klin. AUGUSTA-Hosp.)

BORINSKI.

W. Scholtz und C. Richter, *Über die Wirkung intravenöser Traubenzuckerinjektionen auf die Haut und ihre Erkrankungen*. Experimentelle wie klinische Unterss. haben ergeben, daß nach intravenösen Traubenzuckerinjektionen ein Flüssigkeitsstrom von den Geweben nach den Gefäßen einsetzt, der bei Hauterkrankungen mit Erfolg therapeutisch ausgenützt werden kann. Intravenöse Traubenzuckerinjektionen wirken aber auch leistungssteigernd auf die Zellen des Körpers, wodurch ebenfalls therapeutische Wrkgg. erzielt werden können. Die „Reizwrkg.“ der Traubenzuckerinjektionen tritt auch bakteriellen Krankheitsherden gegenüber hervor und kann zu Provokations- und Heilzwecken verwendet werden. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1522—23. 15/12. 1921. Königsberg.)

BORINSKI.

Roger S. Hubbard und Floyd R. Wright, *Blutacetonkörper nach der Injektion geringer Mengen von Adrenalinchlorid*. Von 7 Personen, denen 0,5 oder 1 cm Adrenalinchloridlg. 1:1000 injiziert war, zeigten 3 bei Unters. mit der vorher (Journ. Biol. Chem. 49. 375; C. 1922. II. 359) beschriebenen Methode ausgesprochene Erhöhung des Gehaltes an Acetonkörpern mit Rückkehr zum früheren Stande, 2 davon in beiden Fraktionen; in einem Falle trat trotz Anwendung von 1 cm keine Änderung ein (hier bestand vorher hoher Blutzuckergehalt). Es besteht kein konstantes Verhältnis im Ansprechen bzgl. der verschiedenen Acetonkörper, und wo Anstieg stattfindet, zur Veränderung im Blutzuckergehalt oder in der CO₂-Bindungsfähigkeit des Plasmas. Die beobachtete Vermehrung der Acetonkörper kann keinesfalls für die gleichzeitig festgestellte erhebliche Erniedrigung der Alkalireserve verantwortlich gemacht werden. (Journ. Biol. Chem. 49. 385—88. Dezember [4/10.] 1921. New York, CLIFTON SPRINGS San.)

SPIEGEL.

John W. Churchman, *Die therapeutische Bedeutung der Gram-Reaktion*. Es wird darauf hingewiesen, daß die früher (Journ. exp. Med. 33. 569; C. 1921. III. 115) geschilderten Beobachtungen therapeutische Bedeutung haben, da durch Gentianaviolett grampositive Mikroorganismen im Körper elektiv geschädigt werden können. (Bull. of the JOHNS HOPKINS Hosp. 32. 225—27. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 303—4. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Károly Csépai, *Über die Simultanwirkung des Adrenalins und Papaverins im menschlichen Organismus*. (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 34. 186; C. 1921. III. 241.) Im Gegensatz zu den Verss. am Hunde konnte beim Menschen deutlicher Synergismus beider Gifte nachgewiesen werden. Papaverin steigert bei gleichzeitiger Darreichung die Blutdrucksteigerung des Adrenalins in Intensität und Dauer, ferner dessen Wrkg. bei Asthma bronchiale und anderen Zuständen vagotonischen Ursprungs, so daß man dann mit kleineren Gaben von Adrenalin auskommen kann. (Orvosi hetilap 65. 289. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 317. Ref. NEUSCHLOSZ.)

Alfred E. Cohn und Robert L. Levy, *Experimentelle Untersuchungen über die Pharmakologie des Chinidins*. Chinidin beeinflusst die gesamte Herztätigkeit und das Vorhofflimmern in mannigfacher Weise. Die Unterss. geben Aufschluß über das Wesen des Flimmerns und eröffnen neue Möglichkeiten für die Klinik (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 283—84. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 318. Ref. ZONDEK.)

SPIEGEL.

Emil Aberhalden und Ernst Gellhorn, *Weitere Untersuchungen über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung*. VI. Mitteilung. (V. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 187. 243; C. 1921. III. 60.) Zu den Verss. am Herzstreifenpräparat, am isolierten Froschherzen nach STRAUB, am Oesophagus und an der Schwimmhaut des Frosches dienten jetzt teils durch Fermente tief abgebaute, teils durch 10%ig. H_2SO_4 hydrolysierte Organe. H_2SO_4 -Opton (S) aus Hoden kann die Automatie nichtschlagender Herzstreifen (auch Herzspitze) erregen, durch Fermente gewonnenes (N) an sich nicht, wohl aber nach nachträglicher H_2SO_4 -Hydrolyse. Die Wrkg. wird durch Entfernung der in A. I. Prodd. verstärkt. Das letzte Extrakt regt auch die Automatie des Ösophagus an. — N-Opton aus Placenta bewirkt am STRAUBSchen Präparat nach vorübergehender Pulsverkleinerung Vergrößerung der Kontraktionen, S-Opton hat lediglich negativ inotrope Wrkg., beide haben am Herzstreifen negativ chronotrope Wrkg. Am Froschösophagus wirken sie in Konz., die bei Hydrolysaten aus Schilddrüse und Struma die Automatie und den Tonus erregen, stark lähmend, während in schwächeren Legg. das S-Opton Vergrößerung der Kontraktionen hervorruft. — Optone aus Schilddrüse, Hypophyse, Thymus, Ovarium, Placenta N, Hoden S besitzen mehr oder minder starke capillar-, z. T. auch arterienerweiternde Wrkg. und hemmen oder vermindern die Adrenalinwrkg. Es geht aus diesen Feststellungen hervor, daß die Inkrete höchstwahrscheinlich als Regulatoren des Capillarmechanismus eine bedeutende Rolle spielen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 47—83. 8/12. [15/9] 1921. Halle a. S., Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

L. Stern und Bené Peyrot, *Experimentelle Prüfung der biologischen Dosierung des hypertonisierenden Prinzips in der Hypophyse*. Vff. haben die Wirksamkeit verschiedener Hypophysenpräparate am Kaninchenuterus geprüft und nach der Methode von TRENDELENBURG und BERGMANN (Biochem. Ztschr. 106. 239) mit der Wrkg. des Histamins verglichen. Die erhaltenen Werte stimmen untereinander nicht überein, was Vff. auf die verschiedene Darstellungsart schieben. (C. r. soc. de biologie 85. 804—6. 5/11.* 1921. Paris.) SCHMIDT.

E. Rothlin, *Über den Einfluß von Corpus luteum-Extrakt auf die Erythropoese bei künstlich anämisierten Kaninchen*. Die zu untersuchenden Organprodd. wurden folgendermaßen bereitet: 1. Extrakt durch Ausziehen des zerkleinerten Organs mit h. angesäuertem W., Enteiweißen des Filtrats und Sterilisieren. — 2. Trockensubstanz. Das zerkleinerte Organ wird bei niedriger Temp. getrocknet, mit Aceton, darauf mit Ä. ausgezogen, der Acetonextrakt für sich getrocknet und mit dem Rückstand wieder vermischt. Die subcutane Injektion des Extraktes war ohne Einfluß auf die Erythropoese bei künstlich anämisierten Kaninchen, Verabreichung der Trockensubstanz bei weiblichen Tieren ebenso, bei männlichen eher günstig, Erhöhung des Färbeindex trat nicht ein. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 102—8. 8/12. [24/9.] 1921. Zürich, Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Franz Albrecht, *Über Erfahrungen mit Vethormon*. Vethormon (Hersteller: WILHELM NATTERER, München) enthält die chemisch wirksamen Substanzen von Testes, Prostata, Vesic. semin. und einiger zur Sexualsphäre in Wechselwrkg. stehender endokriner Drüsen wie Hypophysis, Gland. Thyreoid., Pankreas. Die Anwendung geschieht in Form von Injektionen. Das Präparat hat sich als Aphrodisiacum bei Rindern, Stuten u. Sauen bewährt. (Dtsch. tierärztl. Wehschr. 29. 666—67. 24/12. 1921. Köstritz.) BORINSKI.

Steinberg, *Über die Erhöhung der spirilliciden Wirkung des Salvarsans in Verbindung mit Traubenzucker*. Mitteilung von Verss., aus denen hervorgeht, daß 0,2 g Neosalvarsan, kombiniert mit Traubenzucker, bedeutend spirillicid wirkt als die gleiche Dosis Neosalvarsan allein. Die Mischung wirkt um etwa 20%.

besser als 0,3 g Neosalvarsan allein oder 0,2 g Neosalvarsan + 0,015 g HgCl₂ und über 10%, besser als 0,3 g Neosalvarsan + 0,02 g HgCl₂. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1523—24. 15/12. 1921. Königsberg, Univ.-Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.)

BORINSKI.

Gg. Vill, *Über Haut- und Schleimhautblutungen mit Knochenmarksschädigung und tödlichem Ausgang nach Salvarsan-Hg-Kollargolbehandlung bei sekundärer Syphilis und Tripper*. Nach Behandlung mit Salvarsan-Hg Kollargol wurden bei 2 weiblichen Kranken Haut- und Schleimhautblutungen mit Veränderungen des Blutbefundes sowie Knochenmarksschädigungen mit tödlichem Ausgange beobachtet. Als Ursache wird die intravenöse Kollargolbehandlung angenommen. Eine vorhergehende Schädigung durch Salvarsan-Hg im Sinne einer Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit der betreffenden Organsysteme kann mit Sicherheit nicht ausgeschlossen werden. Intravenöse Kollargolanwendung bei gleichzeitiger Hg-Salvarsanbehandlung oder auch einer kurz vorhergegangenen Behandlung ist zu widerraten. (Münch. med. Wchschr. 68. 1675—76. 30/12. Greifswald, Univ.-Hautklin.) Bo.

Ernst W. Taschenberg, *Zur stomachalen Camphertherapie. Camphochol, ein neues Campherpräparat*. Camphochol (Herst. I. D. RIEDEL, Berlin) ist eine Additionsverb. von reinstem Japancampher an Apocholsäure (Dioxycholsäure). Sie enthält 28% Campher, bildet farblose Krystalle vom F. 178 bis 180°, die schwach nach Campher riechen. Sie ist unl. in W., ll. in schwach alkal. Lösungsmitteln. Das Präparat hat sich bei Herzinsuffizienzen, Angina pectoris und Infektionskrankheiten gut bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1524—26. 15/12. 1921. München, Krankenh. Schwabing.)

BORINSKI.

H Peters, *Zum Kapitel Ergotin und Hydrastinin*. Kurze Besprechung der Präparate und ihrer Anwendungsformen. (Wien. med. Wchschr. 72. 109—10. 7/1. Wien.)

BORINSKI.

Paul Borinski, *Gesundheitsschädliche Stempelfarben*. Es werden 2 Fälle von Säuglingsvergiftungen mitgeteilt, die auf die Verwendung von Wäschezeichentinte zurückzuführen sind. Die Ursache dieser Vergiftung war nicht, wie auf Grund früherer Veröffentlichungen ursprünglich angenommen wurde, Nitrobenzol, sondern Anilin. Die Verwendung von anilinhaltigen Stempelfarben in Säuglingsheimen u. ä. sollte vermieden werden. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1526—27. 15/12. 1921. Berlin, Hauptgesundheitsamt der Stadtgemeinde.)

BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Philip H. Mitchell und J. Walter Wilson, *Die selektive Absorption von Kalium durch tierische Zellen. I. Bedingungen, um die Absorption und Retention von Kalium zu kontrollieren*. Der K-Gehalt des frischen Froschmuskels wird am Gastrocnemius zu 0,338% bestimmt, er ist im allgemeinen bei frisch gefangenen Sommerfröschen höher als bei Winterfröschen, die schon längere Zeit in der Gefangenschaft leben, und zeigt individuelle Schwankungen. Ca. 8—10% davon werden an eine K-freie Durchströmungsfl. abgegeben, der Rest auch vom arbeitenden Muskel fest zurückgehalten. Erst bei irreversiblen Ermüdungszuständen steigt die K-Abgabe. (Journ. Gen. Physiol. 4. 45—56. 20/9. [9/7.] 1921. BROWN Univ.) SCHM.

W. Mollow, *Milz und Verdauung*. Die an n. und splenektomierten Hunden mit Magen- und Duodenalfisteln ausgeführten Verss. — Best. der Menge und Acidität des Magensaftes und seines Pepsins, der Pankreas- und Gallensekretion, des Trypsingehaltes — lieferten keine Anhaltspunkte, daß die Milz auf die Funktion des Magendarmkanals einen Einfluß ausübt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 218—39. 27/12. [25/9.] 1921. Hamburg, Physiol. Inst. der Univ.)

GÜGGENHEIM.

A. R. Moore, *Chemische Reizung des Nervensystems von Lumbricus terrestris*. Zur Unters. wurde das Kopfende des Nervensystems auf 2 cm freigelegt und mit

der zu untersuchenden Substanz betupft. $BaCl_2$ und KCl in Lsgg, die mit dem Blut des Regenwurmes isotonisch sind, bewirken kräftige Kontraktionen der hinteren Körpersegmente; Na_2SO_4 und neutrales Na_3 -Citrat wirken schwächer. Tetraäthylammoniumchlorid, zu $\frac{m}{64}$ in Ringerlsg. gel., erwies sich als sehr starkes Reizmittel.

Ebenso waren *Campher*, *Strychnin*, *Atropin* und *Pikrotoxin* wirksam, aber unwirksam *Kreatin*, *Kaffein*, *Nikotin* und *Phenol*. Daraus schließt Vf., daß der Nerv des Regenwurms dem Achsenzylinder der markhaltigen Nerven der Säugetiere entspricht, daß aber das einzelne Neuron in seiner chemischen Zus. einfacher ist als das bei Cephalopoden und Mammaliern. (Journ. Gen. Physiol. 4. 29—31. 20/9. [27/5.] 1921. New Brunswick [N. J.], RUTGERS Coll.) SCHMIDT.

S. G. Zondek, *Untersuchungen über das Wesen der Vagus- und Sympathicuswirkung*. Die Funktion eines Organs ist in der gleichen Weise von dem Verhältnis von Vagus- und Sympathicusimpulsen wie von dem Verhältnis der anorganischen Kationen Na, K und Ca abhängig, und zwar gleicht die Wrkg. des Na und K immer der Vagaswrkg. und die des Ca der Sympathicuswrkg. Es wird jedoch nicht der Vagus durch K bezw. Na gereizt und nicht der Sympathicus durch Ca, sondern umgekehrt beeinflussen die Nerven die Kationen, indem sie sie nach ihrem Wirkungsort, d. h. in erster Linie an die Grenze zwischen wss. Lsg. und Zellmembran, leiten. Für die Pathologie und Therapie ergibt sich hieraus, daß das Wesen der funktionellen Organstörungen auf einer Störung der physiologischen Elektrolytkombination beruht. Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen ist der Erfolg der Ca-Behandlung bei Vagotonien. (Dtsch. med. Wchschr. 47. 1520—22. 15/12. 1921. Berlin, Pharmakol. Inst. d. Univ.) BOBINSKI.

Boris Sokoloff, *Die Lipoide und ihr Einfluß auf die malignen Tumoren*. Tumorgewebe wurde längere oder kürzere Zeit mit verschiedenen Konz. von Ä. behandelt und dann Hunden oder Ratten auf der einen Seite implantiert, für die andere Seite wurde unbehandeltes Gewebe verwandt. Dauert die Einw. des verd. Ä. nur 1—20 Minuten, so ist die Vitalität des Tumorgewebes erheblich gesteigert. Ist der Ä. stärker als 5%ig., oder wirkt er längere Zeit auf den zu implantierenden Tumor, so ist die Giftigkeit vermindert, aber die Wachstumsintensität gesteigert. (C. r. soc. de biologie 85. 820—21. 5/11.* 1921.) SCHMIDT.

A. A. Eggstein, *Die Alkalireserve des Blutplasmas während des akuten anaphylaktischen Shocks*. (Vgl. Journ. of lab. and clin. med. 6. 481; C. 1922. I. 109.) Bei Hunden war während der Inkubationszeit, knapp vor Auslösung des Shocks und während desselben fortschreitende Acidose festzustellen, die bei Überleben des Tieres sich in 6 Stdn. ausglich. Ihre Stärke geht parallel dem Grade der anaphylaktischen Blutdrucksenkung, nicht aber der Schwere der Symptome. $NaHCO_3$, prophylaktisch einige Tage in Mengen von 2 g gegeben, schwächt meist den Shock etwas ab, bei Meerschweinchen weniger als bei Hunden. Kaninchen erwiesen sich für die Verss. als ungeeignet, da bei ihnen die CO_2 -Kapazität schon n. stark schwankte und ein akuter Shock sich nicht immer erzeugen ließ. (Journ. of lab. and clin. med. 6. 555—60. 1921. New York, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 310—11. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

Walter Hülse, *Untersuchungen über gefäßverengernde Stoffe im Blute bei Hypertonien*. Kurze vorläufige Mitteilung. Die Frage, ob Überfunktion der Nebennieren im Sinne einer Hyperadrenalinämie als unmittelbare Ursache der Hypertonie in Frage kommt, ließ sich durch Verss. zur Prüfung des Adrenalins am LÄWENTRENDELENBURG'schen Präparat, wobei die Durchströmungsfl. durch Gummi arabicum auf gleiche Viscosität mit dem Blute gebracht war, negativ entscheiden. Es scheinen auch keine anderen gefäßverengernden Substanzen im Blute der Hypertoniker vor-

zuliegen. Auch Ca erscheint im Nephritikerserum nicht vermindert. Dagegen ließ sich an diesem die Fähigkeit nachweisen, die Gefäße eines n. Tieres für Adrenalin überempfindlich zu machen. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 1—7. 7/1. Halle a. S., Pharmakol. Inst. u. Med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

Hermann Strauss, *Ammoniakbestimmungen im Blutserum*. Empfohlen wird das Verf. von HAHN und KOOTZ (Biochem. Ztschr. 105. 220; C. 1920. IV. 240). Es wurden damit in 100 ccm n. Blutserum 1—2, höchstens 2,5 mg NH₃ gefunden, bei Nephritis, schwerem Diabetes, Prostatahypertrophie, septischen Erkrankungen, Eklampsie erhöhte Werte. (Zentralblatt f. inn. Med. 43. 26—28. 14/1. Halle, Med. Klin.) SPIEGEL.

Tr. Baumgärtel, *Untersuchungen über gattungsspezifische Partialfunktionen des Typhusimmunkörpers und ihren Einfluß auf die Biologie der Paratyphusbacillen*. Die vorliegenden Unterss. suchen die Entstehungsursachen der in einer früheren (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 27. 333; C. 1918 II. 549) Arbeit festgestellten Ergebnisse bzgl. der verminderten Entwicklungsfähigkeit der Paratyphusbacillen infolge der Schutzimpfung sowie der Verminderung und Wiederneub. der Typhusagglutinine zu erforschen. Es wird die Möglichkeit einer Beeinflussung der Paratyphusbakteriämie infolge der mit dem Impfprozeß ausgelösten immunisatorischen Umstimmung des Organismus erörtert. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen die Annahme einer hemmenden Beeinflussung des Paratyphusbacillennachweises im Blute Typhusschutzgeimpfter, und zwar auch für den Paratyphus B. Die kultur- und serobiologischen Atypien der isolierten Paratyphusstämmen sowie die immunbiologisch atypischen Serorokk. des infizierten Organismus werden kritisch gesichtet. Von den Faktoren, welche für eine Beeinflussung der Variationen in Frage kommen, wird nur den serobiologischen Momenten und zwar insbesondere den gattungsspezifischen Typhusimmunkörpern eine ausschlaggebende Bedeutung beigegeben. Die beobachteten Variationstypen werden als temporär-atypische Varianten und zwar im Sinne eines regressiv-deformativen Modifikationsprozesses angeprochen. Bei der Typhusagglutininverminderung zu Beginn und der Typhusagglutininsteigerung im Verlaufe des paratyphösen Infektionsprozesses handelt es sich um eine primäre Typhusagglutininverminderung, eine sekundäre Typhusagglutininsteigerung und eine tertiäre Paratyphusagglutininb. Die einzelnen Phasen dieses Antikörperproduktionsprozesses stehen in einer gewissen Abhängigkeit von der vorhergegangenen Typhusvaccination. Die aufgefundenen Seroanomalien sind als eine Folge der weitgehenden Receptorengemeinschaft zwischen Typhus und Paratyphus anzusehen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 386—443. 2/12. 1921. München.) BORINSKI.

Moyer S. Fleisher und **Natalie Arnstein**, *Die Spezifität der Antioigansera*. (Vgl. FLEISHER, HALL und ARNSTEIN, Journ. of Immunol. 5. 437; C. 1921. III. 381.) Für alle untersuchten Antigene konnte das Vorhandensein einer Organspezifität nachgewiesen werden, die in einzelnen Fällen absolut, in anderen wieder nur relativ war und bald bei der einen, bald bei der anderen Versuchsordnung zutage trat. Von Interesse war, daß die Spezifität bei drei epithelialen Parenchymen (Leber, Niere, Gehirn) hochgradig, bei den Geweben des Mesenchyms (Muskel, Milz) und bei einem Gewebe zweifelhafter Abstammung (Hoden) gering war; die höhere Differenzierung der Epithelien gegenüber dem Bindegewebe mag daran schuld sein. (Journ. of Immunol. 6. 223—34. 1921. St. Louis [Missouri], St. Louis Univ. School of M. d.; Ber. ges. Physiol. 10. 308. Ref. DOERR.) SPIEGEL.

H. Munter, *Über Abspaltung bakteriolytischer und hämolytischer Amboceptoren*. In Übereinstimmung mit den Verss. von LANDSTEINER und JAGIC (Münch. med. Wchschr. 50. 765) konnten Vff. die Abspaltung schützender Antikörper (Bakteriolysine) von den Bakterien nachweisen. Der Nachweis wieder frei gewordener

Bakteriolysine gelang sowohl im Tierexperiment (PFEIFFERScher Vers.) als auch in vitro (baktericider Plattenvers.). Ebenso konnte die Abspaltung hämolysischer Amboceptoren festgestellt werden. Für ihre Abspaltung ist die Anwesenheit friacher, unbelasteter Blutkörperchen nicht unbedingt erforderlich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 152—62. 2/12. 1921. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH.“) Bo.

Bruno Lange, *Untersuchungen über Superinfektion*. Superinfektionsverss. mit Hühnercholera an Meerschweinchen zeigten, daß durch die Vorbehandlung ein beträchtlicher Schutz erreicht wird. Zu gleichen Ergebnissen führten Superinfektionsverss. mit Mäusetypus- und Gärtnerbacillen an Mäusen, sowie solche mit Strepto- und Pneumokokken an Kaninchen. Ein gewisser Schutz der infizierten Tiere gegen Superinfektion tritt bereits wenige Tage nach der Erstinfektion ein. Nur bei der Hühnercholera des Meerschweinchens scheint dieser Schutz im Beginn oft zu fehlen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 135—51. 2/12. 1921. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH.“) BOBINSKI.

J. Morgenroth und L. Abraham, *Depressionsimmunität bei intravenöser Superinfektion mit Streptokokken*. (Vgl. LANGE, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 135; vorst. Ref.) Nach subcutaner, intraperitonealer und intravenöser, chronisch verlaufender Vorinfektion mit Streptokokken tritt bei Mäusen innerhalb 1—3 Tagen eine Immunität gegen die akut verlaufende intravenöse Nachinfektion mit Streptokokken ein. Diese Immunität („Depressionsimmunität“) führt zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Versögerung oder auch zum Ausbleiben des Todes. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 163—72. 2/12. 1921. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH.“) BOBINSKI.

Emil Abderhalden, *Ergänzungen zu der Arbeit: „Gibt es Abwehrfermente gegen Polysaccharide?“ von E. Herzfeld und R. Klinger*. Das frühere Referat (C. 1922. I. 74) ist dahin zu berichtigen, daß das Vorhandensein Rohrzucker spaltender Fermente im Blute von WEINLAND nach parenteraler Zufuhr dieses Zuckers nachgewiesen wurde, von Vf. und seinen Mitarbeitern aber auch dann nicht regelmäßig bestätigt werden konnte. Nach Zufuhr von Raffinose war das Ergebnis regelmäßig negativ. HERZFELD und KLINGER erwähnen auch die Arbeiten von RÖHMANN und KUMAGAI nicht. (Biochem. Ztschr. 117. 161—65. 10/6. [21/2.] 1921. Halle a S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

P. Schmidt und H. Happe, *Weitere experimentelle Studien zur Anaphylaxiefrage*. Es gelingt mit einem nach der KLOSTERMANNschen Methode (vgl. KLOSTERMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 262; C. 1922. I. 470) völlig eiweißfrei gemachten Agar fast regelmäßig, tödliche anaphylaktische Shocks auszulösen. Bei Anwendung inaktiver Sera bleibt jede Wrkg. aus, ebenso wenn an Stelle von Serum physiologische NaCl-Lsg. verwendet wird. Die nach dem Ausschleudern im Abguß verbleibende gel. Agarsubstanz an sich ist für die Tiere völlig harmlos. Atopin und Narkose vermögen die Anfälle nicht zu verhindern. BERKEFELD-filtration macht das Agar-Agaranaphylatoxin wirkungslos; es ist also wahrscheinlich corpusculärer Art, nicht völlig gel. Der Bronchospasmus ist als primäre Noxe beim Shock abzulehnen. Am wahrscheinlichsten ist die Annahme eines Gefäßspasmus infolge der von den Endothelien adsorbierten Agaranaphylatoxinteilchen. Als Folge der Gefäßkonstriktion tritt Blutstauung im kleinen Kreislauf, Ödemb., Verschluß der Bronchiolen und der Gefäße ein. Der Tod beim anaphylaktischen Shock der Meerschweinchen ist ein ausgesprochener Erstickungstod, kein Herztod. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 253—61. 2/12. 1921. Halle-Wittenberg.) Bo.

Mathieu-Pierre Weil, *Die Uricämie als Zeichen der Niereninsuffizienz*. Vf. hat bei einer Reihe Nierenkranker den Harnsäure- und Harnstoffgehalt des Blutes festgestellt. Es besteht kein strenger Parallelismus. Jedenfalls ist die Harnsäure-

retention häufig ein Zeichen von Niereninsuffizienz. (C. r. soc. de biologie 85. 816—18. 5/11*. 1921. Paris, Service et Lab. von F. BEZANÇON.) SCHMIDT.

Mathieu-Pierrs Weil, *Die Uricaemie der Leberkranken*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 816; vorst. Ref.) Bei einer Reihe von Patienten mit den verschiedensten Leberkrankheiten konnte Vf. entsprechend den Literaturangaben im Urin erhöhten Harnsäuregehalt feststellen, während im Blut der Harnsäuregehalt n. war; er kann aber auch erhöht sein. Vielleicht ist auch hier Niereninsuffizienz der Grund der Uricaemie. Ihr Fehlen ist ein prognostisch günstiges Zeichen. (C. r. soc. de biologie 85. 818—20. 5/11.* 1921. Paris, Service et Lab. von F. BEZANÇON.) SCHM.

Max Frank, *Menotozine in der Frauenmilch*. Im Verfolg der Tatsache, daß Brustkinder zur Zeit der Menstruation der Mutter Störungen aufweisen, konnte Vf. in Milch zu dieser Zeit manchmal schnelles Welken eingebrachter Blumen beobachten, während diese sich an anderen Tagen in der Milch frisch hielten. (Monatsschr. f. Kinderheilk. 21. 474—77. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 320. Ref. SCHICK.) SPIEGEL.

Eduard Reichenow, *Untersuchungen über das Verhalten von Trypanosoma gambiense im menschlichen Körper*. Die vorliegende Arbeit, deren Ergebnisse sich im Referat nicht wiedergeben lassen, behandelt folgende Themen: 1. Die Trypanosomen im Blute; das periodische Auftreten der Trypanosomen; die Ursachen der Trypanosomenabnahme im Blute; die Formverschiedenheit der Trypanosomen im Blute und ihre Bedeutung. 2. Die Trypanosomen in der Cerebrospinalfl.; die Ausbreitung der Trypanosomen außerhalb der Blutbahn und ihr Eindringen in Cerebrospinalfl.; Anzahl und Morphologie der Trypanosomen im Liquor; die Zellvermehrung in der Cerebrospinalfl.; der Infektionsverlauf im Liquor cerebrospinalis. 3. Trypanosomenbefund und Krankheitserscheinungen; die Wrkg. der Blutinfektion; die Wrkg. der Lymphinfektion; die Wrkg. der Liquorinfektion; Übereinstimmungen in den Beziehungen von Trypanosoma gambiense und Spirochaete pallida zum Zentralnervensystem. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 94. 266—85. 2/12. 1921. Hamburg.) BORINSKI.

6. Agrikulturchemie.

Charles S. Beckwith, *Die Wirkung der Anwendung von Düngemitteln auf Savannah-Kronsbeerenland*. Als beste Düngemittel auf den alluvialen Böden jüngeren Ursprungs erwiesen sich Natronsalpeter und getrocknetes Blut. Calciumcyanamid ist zweifelhaft, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ungenügend. Mengen von 80 Pfund wirksamer Phosphorsäure pro Acker steigern die Beträge erheblich. (Soil science 12. 183—96. 1921. Princeton, New Jersey agric. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 10. 228. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

C. L. Alsberg, *Chemische Struktur und physiologische Wirkung*. An Hand einiger Beispiele bespricht Vf. die chemischen und physikalischen Theorien pharmakologischer Wrkg. Er zeigt, wie fruchtbar ihre Anwendung in der Arzneimittelsynthese war, empfiehlt die Anwendung ähnlicher Gedankengänge in der Landwirtschaft zur Bekämpfung tierischer und pflanzlicher Parasiten und schlägt dafür den Namen Chemophytotherapie vor. (Journ. Washington Acad. of Sciences 11. 321—41. 19/8. [20/1.*] 1921. Washington, Bureau of Chem.) SCHMIDT.

F. Rambousek, *Über den Rübenzünsler*. (Vgl. Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslowak. Rep. 45. Beilage Prager Zuckermarkt 302; C. 1921. III. 1304). Bericht über sein V. in Mähren und Böhmen und die Ursachen seines Auftretens. (Ztschr. f. Zuckerind. d. tschechoslowak. Rep. 46. 71—73. 17/11. [1/10.*] 1921.) RÜHLE.