

Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 10.

8. März.

(Wiss. Tell.)

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Das Sammelbuch des Vitalis de Furno und seine Bedeutung für die Geschichte der Chemie*. Vf. teilt im wesentlichen den Inhalt des Sammelwerks „Pro conservanda sanitate“ des Vitalis de Furno mit. Durch das Werk wird die *erste Kenntnis von den Mineralsäuren* und die Bekanntschaft des Abendlandes mit dem *Salpeter* um annähernd 150 Jahre zurückverlegt, d. h. aus der Zeit gegen 1300 in die gegen 1150, und Italien als das europäische Land bestätigt, das den Salpeter zuerst in Gebrauch nahm und die Wissenschaft mit der Dest. des A. sowie der HNO_3 beschenkte. Für die noch dunkle Frage nach der Herkunft der GEBERSchen Schriften [wäre diese Tatsache von grundlegender Bedeutung. (Chem.-Ztg. 46. 25–26. 7/1. 50–51. 14/1. 55–57. 17/1.) JUNG.

Wilke, Emil Knoevenagel. Nachruf auf den Extraordinarius für organische Chemie an der Univ. Heidelberg. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 29–30. 17/1.) JUNG.

Joseph William Richards†. Nachruf für den am 12/10. 1921 verstorbenen Professor der Metallurgie an der Lehigh Universität mit kurzer Beschreibung seines Lebenslaufes und Würdigung seiner wissenschaftlichen und fachliterarischen Leistungen. (Metal Ind. [New York] 19. 457. Nov. 1921.) DITZ.

Walter Gerlach, *Krystallgitteruntersuchungen mit Röntgenstrahlen und eine einfache Röntgenröhre*. Vf. hat in Gemeinschaft mit E. Madelung und O. Pauli die Krystallgitter zweiwertiger Ionen, u. zwar an MgO , CaO , SrO , BaO untersucht. Diese Substanzen erwiesen sich als regulär vom NaCl -Typus. Es wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Die Kantenlänge des Elementarwürfels konnte durch Verbesserung der röntgenometrischen Methode auf wenige Promille genau bestimmt werden. So ist es möglich, mit dieser Methode, nachdem die Ermittlung des Gittertyps gelungen ist, die D. von solchen Körpern zu bestimmen, bei denen andere Methoden z. B. infolge starker innerer Zersplitterung oder von Lufts einschließen versagen. Bei MgO läßt sich aus dem Röntgenbild die Zweiwertigkeit des Mg-Ions nachweisen. Das Gitter des Flußspats wurde neu bestimmt und die BRAGG'sche Struktur bestätigt. Verschiedene Modifikationen des Si wurden untersucht und kristallographisch als vollkommen gleich befunden. Als Gittertyp wird der Diamanttyp gefunden, als Gitterkonstante $5,4 \cdot 10^{-8}$ cm mit einer Genauigkeit von 0,2%. Methodisch wurde vor allem als günstig gefunden, statt einer kreisförmigen Strahlenblende einen Spalt zu benutzen. Die Interferenzlinien haben äußerst große Schärfe. Die Reflexion erfolgt fast ausschließlich an der Oberfläche. Beobachtet wurde der Transport von Antikathodenmaterial, besonders von Cu. an die Kathode. Vf. beschreibt eine neue Röntgenröhre, deren Prinzip darin besteht, daß ein Teil der Außenwand der Röhre als metallische Halbkugel die Kathode bildet, während die Antikathode im geometrischen Mittelpunkt dieser Halbkugel angeordnet ist. Die Röntgenstrahlen treten durch eine oder mehrere Durchbohrungen in der Kathode, die mit geeigneten Filtern luftdicht verschlossen sind, aus. (Physikal. Ztschr. 22. 557–59. 1. u. 15/10. [18.–24/9.*] 1921. Frankfurt a. M.) BYK.

Hans Beutler, *Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen*. I. Das Oszillieren der Verbrennungswärmen und die Unstetigkeiten der F.F. und der Kpp. in den homologen Reihen sind durch *Symmetrieeigenschaften der*

Gitter zu erklären. Sie können nicht als Beweis für heteropolare Bindung der C-Atome angesehen werden. Auf die gleiche Erklärung weist das Oszillieren der Löslichkeit und der Gang der spez. Wärmen der homologen Reihen hin. — Die B. von Ionen wird auf die Fähigkeit zurückgeführt, sich in kleinere Teile mit einer den Edelgasen verwandten *Elektronenanordnung* spalten zu können. Innerhalb der komplexen Ionen und der nicht dissoziierbaren Verb. wird ein ähnlicher Elektronenbau angenommen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 24—30. 14/12. [Mai] 1921. Greifswald, Chem. Univ.-Institut.) JUNG.

Hans Bentler, *Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen. II.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 24; vorst. Ref.). Vf. entwickelt die *Bindungsweise des C mit H, Halogen und O*. Die *Doppelbindung* wird als Elektronenellipse um zwei C-Atome aufgefaßt; Beweise bilden das optische und paramagnetische Verh. Aus diesem Modell der Doppelbindung ist die Theorie von THIELE der *Partialvalenzen* erklärbar. Die Elektronenellipsen erzeugen Magnetfelder n. zur Bahnebene; bei der konjugierten Doppelbindung sind zwei solche Systeme vorhanden; die beiden Magnetfelder können sich verstärken oder absättigen. Die *Benzolformeln* J. STARKS (Die Elektrizität im chemischen Atom, 1915. 86; HIRZEL, Leipzig) und KAUFMANNs (Die Valenzlehre 1910. 539) werden aus den Darst. abgeleitet und Rkk. und Substitutionen am *Naphthalin* und *Anthracen* erklärt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 31—47. 14/12. [Mai] 1921. Greifswald, Chem.-Univ.-Inst.) JUNG.

Eric Everard Walker, *Oberflächenspannungen von Salzen der Fettsäuren und ihren Gemischen*. Zu MCBAINS Theorie der Seifenlsgg. fügt Vf. noch die Hypothese, daß die Erniedrigung der *Oberflächenspannung* nicht allein der Konz. in der Oberflächenschicht proportional ist, sondern auch von der Größe der kolloidalen Teilchen abhängt. Damit können nach Vf. folgende Tatsachen erklärt werden: 1. Seifen setzen die Oberflächenspannung von W., in dem sie gel. sind, um einen anormalen Betrag herab. — 2. In einer homologen Reihe von Seifen steigt das Vermögen, die Oberflächenspannung herabzusetzen, zunächst mit größer werdendem Mol.-Gew. an und fällt dann wieder. — 3. Mit steigender Temp. wird auch ein Maximum erreicht. — 4. Bei sehr großer Verdünnung wächst das Vermögen, die Oberflächenspannung zu erniedrigen, zunächst langsam, dann schnell an und nimmt schließlich wieder ab. — 5. In Gemischen kann die Erniedrigung der Oberflächenspannung nicht aus den Eigenschaften der Komponenten berechnet werden. Auf Grund der Theorie ist es gewöhnlich nur möglich zu sagen, ob ein Gemisch von 2 Seifen die Oberflächenspannung mehr oder weniger erniedrigt als der berechnete Durchschnitt. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1521—37. Okt. [12/5.] 1921. Kirbi, Indien.) SONN.

B. Seeliger, *Über Absorption von Gasen durch Krystalle* (nach Versuchen gemeinsam mit K. Lapkamp). (Vgl. Ztschr. f. Physik 4. 189; C. 1921. III. 689.) Als Krystall dient wieder *Chabasit*, dessen Formel zu $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ angegeben wird. Die Gase waren: ein Gemisch aus 75% *He* und 25% *Ne*, *H*₂, *N*₂, *O*₂, *CH*₄, *C*₂*H*₂, *NH*₃, *CO*₂ u. *NO*. Die Absorptionsisothermen zeigen bereits qualitativ Ähnlichkeit mit den bekannten Adsorptionsisothermen, wie sie bei den bisher untersuchten Adsorbentien (Kohle, Meerschäum, Glaspulver) erhalten werden. Charakteristisch ist dabei das Hinstreben nach einem Sättigungszustand mit wachsendem äußeren Druck. Dabei machen sich aber spezifische Eigenschaften der Gase insofern bemerklich, als die schwer verdichtbaren Gase (*H*₂, *N*₂, *O*₂, *Ne*, *He*) in dem untersuchten Druckbereich deutlich noch am weitesten von der Sättigung entfernt sind. Die Aufnahmefähigkeiten stehen in Beziehung zu den kritischen Temp. Gase. Nur *H*₂ fällt aus der Reihe. Bei den Gasen, deren kritische Temp. halb der Beobachtungstemp. liegt, machen sich keinerlei Unregelmäßigkeiten

im Verlauf der Isothermen bemerklich. Die absorbierten Volumina werden als Funktion des Druckes p durch die Formel dargestellt: $\mu = \alpha \cdot p^{\frac{1}{n}}$. n und α sind Konstanten, jedoch nimmt $1/n$ mit wachsendem Druck ab. Die Normalwerte von $1/n$ streben mit sinkender kritischer Temp. der 1 zu, wie es auch bei den üblichen Adsorbentien der Fall ist. Der zeitliche Verlauf der Gasaufnahme zeigt qualitativ wieder das gleiche Bild wie die Adsorption. Doch ist die Geschwindigkeit erheblich kleiner als in letzterem Falle. NO u. C_2H_2 , die bzgl. α u. $1/n$ Unregelmäßigkeiten zeigen, haben besonders kleine Aufnahmegeschwindigkeiten; diejenige für H_2 ist abnorm groß. Der größere Teil der Beobachtungsergebnisse erlaubt eine Deutung der Gasaufnahme im Sinne einer thermodynamisch erfaßbaren Adsorption; doch stehen diesen so deutliche Ausnahmen gegenüber, daß man die Mitwrg. spezifischer, noch unbekannter Faktoren nicht in Abrede stellen kann. Für die Deutung als eine Adsorption spricht außer den bereits angeführten Tatsachen noch die, daß sich alle Gase mit Ausnahme von NO u. NH_3 durch bloßes Abpumpen wieder entfernen lassen. (Physikal. Ztschr. 22. 563—67. 1. u. 15/10. [18.—24/9.] 1921. Greifswald.) BYK.

Ludwig Schiller und Herbert Kirsten, *Über den Widerstand strömender Flüssigkeiten in kurzen Rohrstücken.* (Zur Diskussion der Versuchsergebnisse von Herrn W. Sorkau.) (Vgl. SORKAU, Physikal. Ztschr. 16. 101; C. 1915. I. 1041.) Vff. führen die SORKAUSCHEN Messungen im wesentlichen auf n . Laminar- mit Turbulenzströmung zurück, wodurch die Annahme verschiedener Turbulenzzustände hinfällig wird. Es werden Vers.-Reihen an W., Chlf. und Äthylacetat diskutiert. (Physikal. Ztschr. 22. 523—28. 1. u. 15/10. [22/8.] 1921. Leipzig, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

H. Rausch v. Traubenberg (mit K. Philipp), *Über den Durchgang von α -Strahlen durch Materie.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 21. 588; C. 1921. I. 710; Ztschr. f. Physik 5. 404; C. 1922. II. 354.) Mit der früher beschriebenen Keilmethode u. zwei weiteren Methoden wurden die Reichweiten der RaC- α -Strahlen bei einer größeren Anzahl von Elementen u. Verb. gemessen. Aus der Reichweite wurde das Bremsvermögen ermittelt und als Funktion der Ordnungszahl des Elementes ausgedrückt. Das auf 0 als Normalsubstanz bezogene Bremsvermögen wächst etwa mit der Quadratwurzel aus der Ordnungszahl; die drei leichtesten Elemente H, He, Li zeigen jedoch erhebliche Abweichungen nach unten, die schweren Elemente bedeutende Abweichungen nach oben. Auffällig große Bremsvermögen besitzen die Elemente mit hohem Atomvol. Für das Bremsvermögen von Verb. besteht keine strenge Additivität. Da die Bremsung der Teilchen hauptsächlich durch Energieübertragung auf die Elektronen der getroffenen Atome und Moleküle erfolgt, war von vornherein ein Einfluß der Bindung der Elektronen zu erwarten. (Physikal. Ztschr. 22. 587—88. 1. u. 15/10. [18.—24/9.*] 1921. Göttingen.) BYK.

H. Geiger und W. Bothe, *Über Zerstreung von β -Strahlen in dünnen Metallfolien.* Die Zerstreung von β -Strahlen zeigt im Bereich kleiner Ablenkungswinkel unter 15° und im Bereich großer Winkel von 60° und darüber einen prinzipiellen Unterschied. Im ersten Gebiete wurden die von einem RaB + C-Präparat ausgehenden verschieden schnellen β -Strahlen durch ein Magnetfeld in homogene Strahlengruppen zerlegt und an ihnen die Zerstreung in den dünnsten verfügbaren Metallfolien auf photographischem Wege gemessen. Vergleicht man die Zerstreung in verschiedenen Elementen, so ergeben die schweren Elemente eine größere Zerstreung, als die theoretisch geforderte Proportionalität mit der Ordnungszahl bedingen würde. Im Bereich großer Winkel scheiterten die Vers., die Zerstreung der β -Strahlen unter Benutzung von RaC + B-Präparaten messend zu verfolgen, an der γ -Strahlung. Positive Resultate wurden mit starken RaE-Ndd. auf Ni-

Drähten von nur 2,5 mm Länge und 0,4 mm Durchmesser erreicht. Die bisherigen Verss. lassen darauf schließen, daß die Stärke der Zerstreung auch bei großen Winkeln wenigstens der Größenordnung nach die von der Theorie geforderte ist. (Physikal. Ztschr. 22. 585—87. 1. u. 15/10. [18.—24/9.*] 1921. Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) BYK.

E. Hückel, *Zerstreung von Röntgenstrahlen durch anisotrope Flüssigkeiten*. Ziel der Arbeit ist, zu entscheiden, ob bei den fließenden bzw. fl. Krystallen eine Raumgitterstruktur vorkommt oder nicht. Es wird dabei die DEBYE-SCHERRERSche Methode der Röntgeninterferenzen an regellos orientierten Teilchen angewandt. Dabei kommen aber nur die trüben Schmelzen als solche, nicht die sich bei den fließenden Krystallen während der Abkühlung ausscheidenden Krystalle zur Unters. Es wurden untersucht von den fl. Krystallen: *Paraazoxyanisol* (fest, trübf., klarfl.), *Paraazoxyphenetol* (fest, trübf., klarfl.), *Dianisaldazin* (trübf.); von den fließenden Krystallen: *Cholesterylpropionat* (trübf.), *Cholesterylbenzoat* (trübf.). Bei den festen Substanzen ergaben sich Raumgitterinterferenzen. Bei den trüben Fl. trat ebenso wie bei den klaren nur der unscharfe Beugungsring auf, ohne eine Andeutung von Röntgenstrahleninterferenzen. Die trüben Schmelzen bestehen danach nicht aus Raumgitterbereichen, ferner sind danach keine merklichen Mengen von Raumgitterbereichen in der Fl. suspendiert. Nicht unmöglich dagegen ist, daß geringe Mengen von Krystallen in der Fl. suspendiert sind, da die von ihnen herrührenden Interferenzen zu schwach wären, um nachweisbar zu sein. Auf Grund dieses Ergebnisses zieht Vf. für die in Rede stehenden Systeme die Bezeichnung isotrope Fl. der Bezeichnung „fl. oder fließende Krystalle“ vor. Es dürfte sich bei den anisotropen Bereichen um infolge ihrer elektrischen oder auch magnetischen Eigenschaften mehr oder weniger geordnete Moleküle handeln. (Physikal. Ztschr. 22. 561—63. 1. u. 15/10. [18.—24/9.*] 1921. Göttingen.) BYK.

E. von Angerer, *Spektroskopische Notizen*. Vf. beschreibt eine Fe-Bogenlampe als Normalspektrum, bei der die Elektroden aus Gewindedraht bestehen, ferner eine Tafel des *Hg-Spektrums*, das er mit einer Heräuslampe aufgenommen hat, sowie eine aufkopierte Wellenlängenskala, die allerdings nicht zu einer exakten Ausmessung der Platten dienen soll. Das UV-Monochromatfilter von LEHMANN läßt bei Benutzung einer Quarz- und einer Uviolglaslinse Licht von 3650—3200 Å. hindurch. Da in dieses Gebiet ein intensives Cu-Dublett fällt, so kann man so eine Strahlung erhalten, die im wesentlichen aus den beiden 26 Å. voneinander entfernten Cu-Linien besteht. Zu den Aufnahmen wurden photomechanische Platten von KRAUSEDER-München verwendet, die im Pinachrombad sensibilisiert und mit Phenosafraninzusatz entwickelt wurden. (Physikal. Ztschr. 22. 521—23. 1. u. 15/10. [Juli.] 1921. München, Techn. Hochschule.) BYK.

Stjepan Mohorovicic, *Die Rotverschiebung der Spektrallinien vom Standpunkt der Newtonschen Physik*. Vf. will die Rotverschiebung ableiten, indem er das Licht als M.-Punkt behandelt. (Ann. der Physik [4] 66. 227—28. 6/12. [3/9.] 1921. Zagreb [Jugoslavien].) BYK.

E. Gehrcke und **E. Lau**, *Die veränderliche Feinstruktur der Balmerserie*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 65. 564; C. 1921. III. 1393.) Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Balmerserie erweist sich als veränderlich mit dem Druck und mit der lichten Weite des verwendeten Rohres. (Physikal. Ztschr. 22. 556—57. 1. und 15/10. [18.—24/9.*] 1921. Charlottenburg, Physikalisch-Techn. Reichsanstalt.) BYK.

Adolf Smekal, *Über die Feinstruktur der Röntgenspektren*. (Physikal. Ztschr. 22. 559. 1. u. 15/10. 1921. — C. 1921. III. 756.) BYK.

B. Ladenburg, *Die Einwirkung elektrischer Felder auf Absorptionslinien (D-Linien des Na-Dampfes)*. (Vgl. Naturwissenschaften 9. 667; C. 1921. III. 993.)

Als Lichtquelle diente bei den endgültigen Verss. eine mit transformiertem Wechselstrom betriebene senkrecht gestellte Quarzcapillare, in der sich reines Na in einem Ne-He-Gemisch befand. Eine Zerlegung der Absorptionlinien, abgesehen von der Verschiebung, wurde bisher nicht wahrgenommen. Der Effekt ist abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Wegen der Unsymmetrie des Effektes ist deshalb anzunehmen, daß er nicht der ersten Potenz der Feldstärke proportional ist. In der Tat wächst die Verschiebung stärker als die Feldstärke, und zwar innerhalb der bisherigen Meßgenauigkeit von 20% proportional dem Quadrat der Feldstärke. Die Art des Effektes ist grundsätzlich verschieden von dem unvergleichlich größeren, symmetrischen Starkeffekt der H-ähnlichen und H-unähnlichen Linien, der der ersten Potenz der Feldstärke proportional geht. Er ähnelt dagegen den Erscheinungen an den Emissionslinien der Hauptserien u. der scharfen Nebenserien von He I, Li, Na, Zn, Hg sowie an einzelnen Linien des Viellinienspektrums von H₂. Nach den vorliegenden Verss. kann noch nicht entschieden werden, ob sich Emissions- und Absorptionlinien auch im elektrischen Felde tatsächlich in allen Einzelheiten gleichmäßig verhalten. (Physikal. Ztschr. 22. 549—52. 1. und 15/10. [18.—24/9.*] 1921. Breslau, Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

H. Seemann, *Die lineare Polarisierung des blauen Brennstücklichtes der Lilienfeld-Röntgenröhre*. (Vgl. LILIENFELD u. ROTHER, Physikal. Ztschr. 21. 360; C. 1920. III. 432.) Vf. führt den von LILIENFELD u. ROTHER aufgefundenen Effekt vor. Die Polarisierung kann bei hellem Tageslicht mittels eines vor das Auge gehaltenen Nicols an einer gewöhnlichen Lilienfeldröhre bei beliebiger Betriebsspannung wahrgenommen werden. (Physikal. Ztschr. 22. 581—82. 1. u. 15/10. [18.—24/9.*] 1921.) BYK.

B. Gudden und B. Pohl, *Über lichtelektrische Leitfähigkeit*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 4. 206; C. 1921. III. 753.) Für alle Fälle lichtelektrischer Leitfähigkeit (Dunkelleiter und Dunkeldisolatoren) findet man eine Reihe charakteristischer, aber höchst unübersichtlicher Tatsachen: Der lichtelektrische Strom ist träge, sowohl im Anstieg nach Beginn wie im Abfall nach Schluß der Belichtung. Er steigt mit der Lichtintensität weniger als proportional. Man erhält je nach der benutzten Wellenlänge mehr oder weniger gekrümmte Kurven. Zwischen dem lichtelektrischen Strom und der benutzten Spannung findet man Abhängigkeiten aller Art, je nach der benutzten Lichtintensität und Wellenlänge. Für konstante Lichtenergie und Spannung hängt der lichtelektrische Strom stark von der Wellenlänge des Lichtes ab. Das Bild der spektralen Verteilung wechselt bei langer Einw. gewisser Lichtwellenlängen. Vorhandene Maxima verschwinden, und neue treten hervor. Die Benutzung eines Isolators an Stelle des herkömmlichen Dunkelleiters Se bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Bedingungen. Eine zweite Vereinfachung ergibt Beschränkung auf möglichst kleine räumliche D. der absorbierten Lichtenergie. Unter diesen Umständen gelingt es, den lichtelektrischen Strom in zwei ganz verschiedenartige Bestandteile zu zerlegen, nämlich in einen primären Strom, der zeitlos einsetzt, mit wachsender Spannung gesättigt werden kann und der Lichtenergie proportional ist, und zweitens in einen sekundären Strom, der sich zeitlich langsam ausbildet, keine einfachen Gesetze befolgt u. wahrscheinlich elektrolytischer Natur ist. Zur Durchführung der Trennung wurden ein hochempfindliches Stoßgalvanometer und kurze, aber meßbar veränderliche Belichtungszeiten benutzt. Es handelt sich, wie ein Vers. zeigt, im bestrahlten Krystall um Leitung durch überwiegend negative Träger. Der Primärvorgang verläuft in formaler Analogie zur Elektrizitätsleitung in Gasen. Ob Elektronen oder Ionen in den Krystallen unter Einw. des Lichtes wandern, ist noch unentschieden. Vf. halten Elektronen für wahrscheinlicher. Zum Schluß werden die Beziehungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit zur Optik erörtert. Als Versuchsmaterial diente überwiegend ZnS, Diamant

und Zinnober. (Physikal. Ztschr. 22. 529—535. 1. u. 15/10. [18—24/9.*] 1921. Göttingen, Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

William Ronald Chapman, *Die Ausbreitung der Flamme in Gemischen von Äthylen und Luft*. Die Grenzen der Entflammbarkeit von Gemischen von C_2H_4 mit Luft in einem Glasrohr von 2,5 cm Durchmesser liegen bei horizontaler Lage zwischen 3,4 und 14,1% C_2H_4 , bei vertikaler Ausbreitung der Flamme abwärts zwischen 3,6 und 13,7% C_2H_4 und aufwärts zwischen 2,3 und 25,6% C_2H_4 . — Vf. hat die Geschwindigkeit der Flamme von vielen Gemischen von C_2H_4 und Luft innerhalb der Grenze von 3,55—14% C_2H_4 gemessen; die maximale Geschwindigkeit von 142,4 cm/sec hatte ein Gemisch mit 7,20% C_2H_4 , Anfangs- und Endwert waren 25,8 und 22,2 cm/sec. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1677—82. Okt. [12/9.] 1921. Sheffield, Univ.) SONN.

Robert Wright und Robert Christie Smith, *Die Wirkung von Hitze auf Platinschwarz und andere fein verteilte Metalle*. Ag, Cu, Fe, Pt und Pd zeigen, elektrolytisch in fein verteiltem Zustand abgeschieden, die Eigentümlichkeit, bei Temp. (650—850°), die beträchtlich unter ihren gewöhnlichen F.F. liegen, zu sintern (Photomikrographisch festgestellt). Diese Eigenschaft ist wahrscheinlich von großer Bedeutung für die Optimaltemp. bei einem als Katalysator benutzten, fein verteilten Metall. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1683—88. Okt. [5/7.] 1921. Glasgow, Univ.) SONN.

Erik Widmark und Carl Axel Jeppsson, *Ein definierter organischer Katalysator mit Wasserstoffionenoptimum*. Die Unterss. gingen aus von den Unterss. POLLAKS (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 232; C. 1907. II. 1001) über die *Ketonspaltung des Acetessigesters* u. den Feststellungen WIDMARKS über die Kinetik dieser Rk. (vgl. Acta med. Skandinav. 53. 393; C. 1921. I. 9) in ihrer Abhängigkeit von der $[H^+]$ bei Abwesenheit von Katalysatoren. Vorverss. bestätigten POLLAKS Ergebnisse, u. a., daß die Spaltung bei Ggw. von Aminen ganz u. gar zur B. von Aceton und CO, führt, und ergaben ferner, daß die katalytische Wrkg. nur bei Rk. in der Nachbarschaft des Neutralpunktes hervortritt. Näher wurde zunächst die Wrkg. von Anilin untersucht u. festgestellt, daß für seinen Einfluß auf die Spaltung des Acetessigesters der Dissoziationsgrad beider Verbb. ausschlaggebend ist, daß nur das Molekül des Anilins ausschließlich auf das undissoziierte Estermolekül einwirkt oder Anilinion ausschließlich auf Esterion. Das erste wird als wahrscheinlicher angenommen, da Amine, die so stark wirken, daß ihre Dissoziationsrestkurven von denjenigen der Acetessigsäure praktisch nicht geschnitten werden (Äthyl- und Diäthylamin), katalytisch unwirksam sind. (Skand. Arch. f. Physiol. 42. 43 bis 61. Januar 1922. [20/5. 1921.] Lund, Medizin.-chem. Inst.) SPIEGEL.

B. Anorganische Chemie.

J. Duclaux und P. Jeantet, *Absorptionsspektrum des Sauerstoffs*. Bei Unterss. mit einem Wasserprisma wurden neben der ersten Gruppe von 7 Banden zwischen 1830 und 1960 Å.-E. eine achte Bande, deren Frequenzen der DESLANDRESSchen Formel: $N = 50727 - 2,8 m^2$ ($m = 1$ bis 9) folgen, und eine neunte Bande bei ca. 1997 gefunden. Eine zweite, viel schwächere Gruppe von 4 Banden liegt zwischen 1900 und 2000. Sie entsprechen den Formeln: $N = 52616 - 3,1 m^2$, $N = 52116 - 3,1 m^2$, $N = 51585 - 3,0 m^2$ ($m = 1$ bis 10), $N = 51021 - 2,9 m^2$ ($m = 1$ bis 8). Durch Subtraktion von 1555 ergeben sich die Frequenzen der zweiten Gruppe aus denen der ersten. Weitere Banden nach der roten und der ultravioletten Seite konnten noch nicht gemessen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 581—83. 10/10.* 1921.) RICHTER.

Richard Weichmann, *Ein Bandenabsorptionsspektrum des Wassers bei Wellenlängen von mehreren Dezimetern*. (Vgl. MÖBIUS, Ann. der Physik [4] 62. 293; C. 1920.

III. 374.) Zur Messung der Dispersion und Absorption des W. wurde die Methode der Drahtwellen angewandt. Die Methode hat den Vorteil, daß sich bei ihr durch das Verhältnis der Wellenlänge in Luft zu der in der betreffenden Substanz der Brechungsexponent direkt ergibt, ohne quantitative Intensitätsmessungen erforderlich zu machen. Die Methode des Paralleldrahtsystems wurde so umgestaltet, daß sie eine Best. des Brechungsexponenten von Fl. mit einer Genauigkeit von 0,5 Promille gestattet. Die Erreger gestatten eine fast monochromatische Strahlung bis 12 cm mit genügender Intensität zu erzeugen. Die Resonanzkurven zeigen einen äußerst glatten Verlauf und ein Dekrement unterhalb 0,04. Im Spektrum des W. wurden im Intervall von 65—27 cm drei Streifen anomaler Dispersion gefunden, die zugleich drei Absorptionsbanden sind. Die Unterss. machen es wahrscheinlich, daß das W. für diese langen Wellen ein richtiges Bandenspektrum besitzt. (Physikal. Ztschr. 22. 535—544. 1. u. 15/10. [18—24/9.*] 1921. Halle, Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

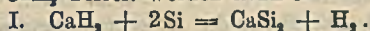
C. S. Cragoe und D. B. Harper, *Spezifisches Volumen von flüssigem Ammoniak*. Auszug aus den Mitteilungen des Bureau of Standards. Die genauen Messungen des spezifischen Volumens von fl. NH_3 mittels Pyknometer im Temperaturbereich von -78 bis $+100^\circ C$ ergaben für das spezifische Volumen U (ausgedrückt in cm pro g) die Gleichung:

$$U = \frac{4,2830 + 0,813055 \sqrt{133 - \theta} - 0,0082861 (133 - \theta)}{1 + 0,424805 \sqrt{133 - \theta} + 0,015938 (133 - \theta)}$$

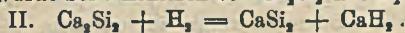
worin θ in Centigraden ausgedrückt ist. (Journ. Franklin Inst. 192. 801—2. Dez. 1921.) JUNG.

E. Tiede (mit P. Wulff und A. Ragoß), *Borsäurehydrate als Grundlage hochphosphorescenzfähiger Systeme*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2214; C. 1921. I. 203.) Setzt man zu erster Orthoborsäure gewisse organische Verbb., besonders aromatische und heterocyclische, in sehr geringer Menge u. entwässert dann diese Mischungen weitgehend, aber nicht völlig durch Schmelzen, ohne daß eine Zers. der organischen Körper stattfindet, so erhält man stark phosphoreszierende Präparate. Die neuartigen Phosphore leuchten nach Belichtung besonders mit ultraviolettem Licht, je nach dem organischen Zusatz verschiedenfarbig. Abklingungsdauer 2—3 Minuten. Die Präparate lassen sich in durchsichtiger Schicht darstellen, was für manche Anwendungen von Bedeutung ist. (Physikal. Ztschr. 22. 563. 1. u. 15/10. [18—24/9.] 1921. Berlin.) BYK.

Lothar Wöhler und F. Müller, *Über die Calciumsilicide*. Durch Zusammenschmelzen von Ca und Si bei mehr als 1000° gelang es, Calciummonosilicid, Ca_2Si_3 , zu erhalten. Mit steigenden Mengen Si bildet sich daneben Disilicid; aber selbst bei sehr großem Si-Überschuß erhält man nicht reines $CaSi_2$. Beim Erhitzen unter H_2 von CaH_2 mit viel Si bei 1000 — 1010° bildete etwa $\frac{1}{2}$ des Si $CaSi_2$, das mit A. von überschüssigem CaH_2 befreit werden konnte:



Fast reines $CaSi_2$ wurde beim Erhitzen von Ca_2Si_3 mit H_2 erhalten nach der Rk.:



Prodd. die aus Ca und Si mit Si-Überschuß bei niedriger Temp. entstehen, offenbar Gemische von Mono- und Disilicid ergeben mit H_2 reines $CaSi_2$; beigemengtes elementares Si reagiert ebenfalls mit gebildetem CaH_2 nach Gleichung I. Die beiden Silicide unterscheiden sich in ihrem Verb. gegen verd. HCl: Während $CaSi_2$ in HCl ohne B. selbstentzündlichen Siliciumwasserstoffs und unter B. des Silikons, eines gelben Körpers löst, bietet Ca_2Si_3 kleine Verpuffungen unter Feuererscheinung. Mit fast allen verd. Mineralsäuren entwickelt Ca_2Si_3 selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff unter Zurücklassen eines weißen, schlierigen Kieselsäurehydrats. Konz. Säuren rufen nur eine langsame H_2 -Entw. hervor; von k. W. wird

es langsam angegriffen, rascher von h. W. und NH_4OH . In Essigsäure löst es sich fast ohne B. von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Alkalien und Soda bewirken kräftige H_2 -Entw. — Die B.-Wärme des Ca_2Si wurde zu $-166,3$ Cal., die des CaSi zu $+208,7$ Cal. pro Mol. gefunden. CaSi_2 ist das bei tieferer Temp., Ca_2Si das bei höherer Temp. beständige. CaSi ist noch bei 1050° beständig, wenn auch hier schon langsam die Abspaltung von Ca-Dampf vor sich geht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 49—70. 14/12. [21/9.] 1921. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

C. C. Kiess, B. S. Hopkins und K. C. Kremers, *Wellenlängen länger als 5500 Å in den Bogenspektren von Yttrium, Lanthan und Cer und Darstellung reiner Verbindungen seltener Erden*. Auszug aus den Mitteilungen des Bureau of Standards. Vf. berichten über die Unterss. der *Bogenspektren von Yttrium- und Lanthanoxalat, Ceroxyd, Yttrium- und Lanthanchlorid und Cernitrat*. Reine seltene Erden wurden in folgender Weise aus Natriumsulfatsalzen der seltenen Erden, aus Norwegian und aus Gadolinit dargestellt. Aus dem Welsbachtückstand wurde Cer durch Kochen als basisches Cernitrat gefällt; dieses wurde durch Wiederholung des Verf. und mehrfaches Fällen mit Oxalsäure gereinigt. *Samarium* durch fraktionierte Krystallisation im l. Teil der Mg-Doppelnitrate angereichert. Die Fraktionierung wurde in W. und in HNO_3 wiederholt und unter Zugabe von Bi fortgesetzt. Lanthan wurde im unl. Teil angereichert, durch Krystallisation der Doppellammoniumnitrate von Praseodym und Neodym befreit. Durch fraktionierte Krystallisation der Mittelfraktion der Mg-Doppelnitrate, bis Lanthan u. Praseodym im unl., *Samarium*, Gadolin und Europium im l. Teil sich befanden, wurde *Neodym* dargestellt. Aus dem l. Teil wurde *Samarium* durch Zufügung von Bi-Mg-Nitrat entfernt und das *Gadolin* durch mehrfache Fällung mit Oxalsäure bis auf geringe Mengen von *Samarium* und *Terbium* und Spuren *Europium* gereinigt. — Die Verbb. der Yttriumgruppe wurden durch Lösen von Gadolinit in HCl und Ausfällung nach Entfernen der SiO_2 mit Oxalsäure gewonnen. Die Oxalate wurden in Sulfate übergeführt und die Cer-Gruppe mit Na_2SO_4 gefällt. Die Yttriumgruppe wurde als Bromide fraktioniert krystallisiert. Die an *Yttrium* angereicherten Fraktionen wurden mit K_2CrO_4 fraktioniert gefällt, die besten Fraktionen fraktioniert mit 0,01-n- NH_4OH . Das reinste Prod. wurde nach dem Natriumnitratverf. gereinigt. Das Prod. enthielt Spuren von *Holmium*. *Dysprosium* wurde aus Bromidfraktionen weiter fraktioniert, in das Äthylsulfat übergeführt und in abs. A. fraktioniert. Das Prod. enthielt noch etwas *Terbium* und *Holmium*. Die an *Erbium* reiche Fraktion wurde ebenfalls aus den Bromidreihen entfernt, weiter fraktioniert u. nach dem Verf. basischer Chloride nach DROSSBACH, der Kobaltcyanidmethode von JAMES und WILLARD und dem Natriumnitritverf. von HOLDEN und JAMES gereinigt. Am schnellsten führte das Nitratschmelzverf. zum Ziel. Die besten Fraktionen enthielten beträchtlich Yttrium. (Journ. Franklin Inst. 192. 802—5. Dez. 1921.) JUNG.

Karl F. Herzfeld, *Die Breite der Absorptionsbanden bei den seltenen Erden*. Betrachtet man die Photographien von Absorptionsspektren seltener Erden, so hat man den Eindruck eines Linienspektrums, in welchem die Linien durch einen äußeren Einfluß stark verbreitert sind. Als solchen nimmt man elektrische Felder an, die einen Starkeffekt hervorrufen. Im Ruhezustand ist das Feld hier in Krystallen am Ort des Teilchens Null. Sobald sie aber über die Ruhelage hinaus-schwingen, kommen sie in Gebiete mit elektrischen Feldern, und zwar in desto stärkere Felder, je höher die Amplitude, d. h. die Temp. ist. Diese Überlegungen werden in Formeln gekleidet, wobei sich Vf. mit ungefährender Rechnung begnügt. Es ergibt sich die richtige Temperaturabhängigkeit u. Größenordnung der Bandenbreite. Beobachtungen bei sehr tiefen Temp. konnten über die Anwesenheit von Nullpunktsenergie Aufschluß geben. In W. läßt sich die Stärke des elektrischen

Feldes schätzen. (Physikal. Ztschr. 22. 544—546. 1. u. 15/10. [18—24/9.*] 1921. München.)

BYK.

G. Meyer, *Zur Spektroskopie des Urans und einiger seltenen Erden*. Nach Versuchen von Greulich. Die zur Unters. erforderlichen Metalldämpfe wurden auf dreierlei Weise erzeugt. Sie wurden entweder aus einer Lsg. aufgesogen und in eine Funkenstrecke gebracht, oder sie wurden als feste Salze auf die Pt.-Elektroden eines Extrastromapp. nach MIETHE gelegt, nachdem sie mit sirupöser Phosphorsäure zu einem dicken Brei angerührt waren, oder endlich die Homogenkohlen erhielten Längsbohrungen, in welche die scharfgetrockneten Salzgemische eingestopft wurden. Die Wellenlängen folgten aus dem mitphotographierten Fe-Spektrum oder aus den in fast allen Spektren vorkommenden Ca-Linien. Es wurden die Minimalkonz. derjenigen Lsgg. ermittelt, die den spektr. Nachweis eben noch gestatten, indem man den Transformatorfunken der Reihe nach in Lsgg. der Metallsalze von abnehmender Konz. schlagen ließ und die Spektren untersuchte. Die Grenzen waren für Ce 0,01 mg/ccm, für La 0,006, Di (Nd, Pr) 0,01, Th 0,01, U 5. Eine Verlängerung der Exposition änderte an den Resultaten nichts. Um den Einfluß zu untersuchen, den die gleichzeitige Anwesenheit fremder Metalle auf die Sichtbarkeit der U-Linien ausübt, mischte man U- u. Metallsalzlsgg., so daß 1 ccm stets 10 mg U enthält, also für sich allein mit Sicherheit U-Linien lieferte. Die seltenen Erden Ce, La, Di, Th beeinflussen die Sichtbarkeit der U-Linien sehr wenig. Starke Mitwirkung der U-Linien tritt dagegen ein bei Fe, Ti, Ni, Cr, Mn, Li, Al, Na, Mg, Co, Ca. Vff. gibt eine Erklärung für diesen Einfluß. Es wurde weiter der Einfluß des Zusatzes der Salze von Fe, Ni, Cr, Mn, K, Na, Ca, Co, Li, Al, Mg, U, Ce, Di, Th auf die Lsgg. von Ce, La, Di, Th-Salzen untersucht. Die Metalle der seltenen Erden blieben im Gegensatz zu U in sehr geringen Mengen in Gemischen mit Salzen von Schwermetallen, Erdalkalien und Alkalien nachweisbar. Die Unsichtbarkeit von U-Linien im Sonnenspektrum beweist danach nicht mehr die Abwesenheit dieses Elementes auf der Sonne, da ein U-Gehalt von 7% des auf der Sonne vorhandenen Fe der spektr. Beobachtung entgehen würde. Die Schlüsse, die man auf etwaige nachträgliche B. von U aus Elementen von geringer Ordnungszahl gezogen hat, entfallen daher. (Physikal. Ztschr. 22. 583—585. 1. und 15/10. [18—24/9.] 1921. Freiburg i. Br.)

BYK.

Erich Ebler und A. J. van Rhyn, *Über die Adsorption radioaktiver Substanzen (II)*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 34. 477; C. 1921. III. 1345.) Vff. beschreiben Verff., welche ihre Auffassung der Adsorptionserscheinungen aus Legg. als chemische Rkk. zwischen Adsorbens und Adsorbiertem bestätigen. — Die stark adsorbierende Wrkg. der Kohlenpräparate beruht auch gar nicht auf einer Wrkg. des C, sondern ebenfalls in erster Linie auf einer chemischen Rk. des adsorbierten Stoffes mit den Verunreinigungen der Kohle; das C spielt nur die Rolle eines Gerüstmaterials. Vff. untersuchen die adsorbierende Wrkg. von Kohle näher durch die Adsorption des UX aus den UX, UI und UII enthaltenden gewöhnlichen Uranslgg.; Arbeitsweise und Versuchsordnung vgl. EBLER u. FELLNER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 73. 5. 27; C. 1911. II. 1908). — Die Fällung des Ra als Sulfat ist nichts anderes als eine Adsorption — ein Mitreißen — des Ra durch BaSO₄. Das Ra wird erst dann vollständig mit dem BaSO₄ ausgefällt, wenn auch das gesamte Ba niedergeschlagen ist. (Ber. Dtsch. Ges. Chem. 54. 2896—2912. 12/11. [25/8.] 1921. Frankfurt a. M., Chem. Inst.)

SONN.

L. Grebe und H. Konen, *Bandenspektren von Isotopen*. Die Bandenspektren von Isotopen bieten theoretisch größere Aussicht auf nachweisbare Differenzen als die Linienspektren. Vff. wählen als Bandenspektrum das des Pb zwischen 6700 und 3600 Å. Das Spektrum wurde einmal mit gewöhnlichen PbCl₂, das andere Mal mit Uranbleichlorid (von HAHN und MEITNER zur Verfügung gestellt) erzeugt.

Es mußte ein Verf. zur Erzeugung des letzteren Bandenspektrums gefunden werden, das mit dem verfügbaren geringen Material auskommt und doch für Spektren großer Dispersion geeignet ist. Als Kunstgriff diente dabei die Benutzung eines kleinen Lichtbogens geringer Stärke und großer Spannung (440 Volt, $\frac{1}{2}$ Ampere). Es wurde die erste Ordnung eines Gitters größter Art unter Beschränkung auf den am besten photographierbaren Teil des Spektrums benutzt. Das Bleichlorid befand sich auf einer passend gestalteten Kohle-Elektrode, als zweite Elektrode diente ein Pt-Stab. Zur Ausmessung wurden die Linien des Fe-Spektrums benutzt, wobei die Linien der Verunreinigungen die Kontrolle bildeten. Der direkte Vergleich der Bandenspektren von gewöhnlichem Bleichlorid und Uranbleichlorid zeigt zunächst keinen Unterschied im Aufbau und in der Intensität. Dagegen besteht kaum ein Zweifel, daß die Linien im Spektrum des gewöhnlichen Pb weniger scharf sind als die Linien des Uranblei. Die Ausmessung ergibt eine charakteristische Wellenlängedifferenz in dem Sinne, daß die Linien des gewöhnlichen Pb bei längeren Wellen als diejenigen des Uranblei liegen. Die mittlere Wellenlängedifferenz betrug etwa 0,055 Å. Dies entspricht der Größenordnung nach dem Betrage, der sich aus der gegenwärtigen Bandentheorie erwarten läßt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Uranblei eine einheitliche Substanz ist und daß die Linien des Bandenspektrums daher von Molekülen einer Art herrühren und einfach zu erwarten sind. Anders verhält sich das gewöhnliche Pb, indem die beiden Isotopen in gleichen Mengen vorhanden sind und wo es daher zur Triplettbildung kommen muß. Dies würde auch eine Erklärung für die hier beobachtete Unschärfe liefern. Für eine Quantenzahl 50 (es handelt sich um Linien sehr hoher Ordnung) ergibt sich ein Trägheitsmoment für das Pb-Molekül von $8,10^{-89}$ g · qcm, das der Größenordnung nach mit sonstigen Erfahrungen stimmt. (Physikal. Ztschr. 22. 546—549 1. und 15/10. [18—24/9.*] 1921. Bonn.)

BYK.

I. M. Kolthoff, *Das Normalpotential von Silber*. Die Verss. wurden in einem



Fig. 6.

Elektrodengefäß vorgenommen, dessen Einrichtung aus Fig. 6 zu ersehen ist. Elektroden aus Silberdraht, in einem Silbernitratbad galvanisch versilbert, Silberdraht in einem Kaliumsilbercyanidbad versilbert und Silberdraht, nicht vorherbehandelt, lieferten dieselben Werte. Es ergab sich, daß man nur gute Werte erhält, wenn die Elektrode oben verschlossen ist. Das capillare Glas wurde oben von einem zylindrischen Stückchen Kupfer umschlossen; in die Höhle des Zylinders wurde ein passendes massives Stückchen Kupfer, an dem der Silberdraht angelötet war, mit wenig Vaseline eingefettet, luftdicht eingesteckt. Das *elektrolytische Potential von Ag* beträgt bei 18° berechnet aus Messungen an Lsgg. zwischen 0,001-n. und 0,1-n. Silbernitrat $-0,7887$

Volt (bezogen auf die n. Wasserstoffelektrode). — Das *Löslichkeitsprod. von AgBr* bei 18° ist $4,1 \times 10^{-12}$. — Bei *Messungen der Bromionenkonz.* bei 18° mit der Silber-Silberbromidelektrode gibt folgende Gleichung gute Werte:

$$-\log [\text{Br}'] = p_{\text{Br}} = \frac{-\pi - 0,34852}{0,05768}$$

Für die Quecksilber-Mercurobromidelektrode gilt bei 18° die Gleichung:

$$-\log [\text{Br}'] = p_{\text{Br}} = \frac{-\pi - 0,41982}{0,05768}$$

Nitrat hat bis zu einer Konz. von 0,5-n. keinen merkbaren Einfluß auf die Konstante der Silberelektrode. Dagegen wird diese wie die Quecksilberelektrode bei Anwesenheit von Sulfat edler. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 119. 202—12. 3/11. [19/7.] 1921. Utrecht.) JUNG.

L. J. Spencer, *Identität von Trechmanns „ β -Zinn“ mit Zinnsulfid*. Von C. O. TRECHMANN als rhombisch beschriebene Krystalle aus Zinnschmelzöfen, von I. H. COLLINS als metallisches Sn bestimmt, zeigen auffällige Gleichheit mit den von W. P. HEADDEN als SnS bestimmten u. von STEVANOVIĆ als rhombisch erkannten Krystallen analoger Herkunft. Vf. prüfte das Originalmaterial dieser Autoren nach und fand, daß die von TRECHMANN beschriebenen Krystalle tatsächlich ebenfalls SnS sind, während COLLINS irrtümlich andere damit verwachsene Krystalle richtig als metallisches Sn analysierte. Der bisher bei 161° vermutete Umwandlungspunkt von tetragonalem in rhombisches Sn, der auch von O. MÜGGE (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 233; C. 1917. II. 366) nicht nachgewiesen werden konnte, existiert demnach überhaupt nicht. — Vf. untersuchte selbst ebensolche beim Ausschmelzen von Pyrit-haltigen Sn-Erzen aus Bolivia entstehenden u. als störend empfundenen Krystalle von SnS genauer; die früheren kristallographischen u. chemischen Daten werden bestätigt und ergänzt. — Ferner wurden untersucht:

a) *Tetragonales Eisenstannid (FeSn₃)*. Am Boden der Sn-Schmelzöfen entstandene $\frac{1}{3}$ —2 cm lange $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{10}$ mm dünne nadelige Krystalle; teils zinnweiß u. metallisch glänzend, teils oberflächlich matt u. schwarz. Härte 3 $\frac{1}{2}$. D. 7,77; nicht magnetisch. Analyse entsprechend FeSn₃. Krystallformen {100} und {110}.

b) *Rhomboedrisches Zinnarsenid (Sn₃As₂)*. Dargestellt von J. E. Stead durch langsames Abkühlen einer Legierung mit 95% Sn und 5% As. Analyse (STEAD): Sn₃As₂. Stahlgraue, metallisch glänzende graphitähnliche Schuppen, Härte 2 $\frac{1}{2}$, biegsam aber nicht elastisch. Krystallformen Basis u. Rhomboeder als Begrenzung; spaltbar vollkommen nach der Basis. a:c = 1:1,2538. (Mineral. Magazine 19. 113—23. März [18/1.] 1921.) SPANGENBERG.

L. M. Dennis und Jacob Papish, *Germanium. I. Vorkommen; Herstellung aus germaniumhaltigem Zinkoxyd; Nichtvorkommen im Samarskit*. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 1—23. 14/12. [27/7.] 1921. Ithaka [N. Y.]. — C. 1921. III. 1456.) JUNG.

Walter P. White, *Die latente Schmelzwärme von Nickel und Monelmetall*. Vf. findet im Gegensatz zu WÜST, der 56 Calorien angibt, für die latente Schmelzwärme des Ni den Wert 73 Cal/g. Monelmetall ergibt 68 Cal. Die Metallproben wurden in Quarzröhren eingeschlossen, die mit N gefüllt u. dann evakuiert wurden. Die so vorbereiteten Proben wurden auf 1260, bezw. 1360° erhitzt u. dann in ein Wassercalorimeter gebracht. Die Hauptschwierigkeit bestand darin, die Temp. der Proben genau zu messen; diese Messung wurde mit einem Thermoelement ausgeführt, das zwischen Ofenwand u. Metallzylinder lag; eine Vergleichsbest, bei der Ni durch Pt ersetzt u. ein Thermoelement durch das offene Quarzrohr eingeführt wurde, ergab nur geringe Differenzen zwischen Innen- u. Außentemp. Die latente Wärme wurde als die Differenz der Gesamtwärme des geschmolzenen u. des festen Metalls berechnet. Nach den angestellten Betrachtungen kann die Fehlergrenze der Bestat. nicht über 1% liegen. Einige Verss. wurden angestellt, bei denen geschmolzenes Ni direkt in das Calorimeter gegossen wurde, sie gaben eine Übereinstimmung von 2% mit den im Ofen erhaltenen Resultaten. Zum Vergleich wird die von WÜST benutzte Methode beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 25. 17—21. 6/7. 1921. Washington, CARNEGIE Inst.) ZAPPNER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

M. François und Ch. Lormand, *Stereoskopische Photographie von Krystallen*.

Ausführlichere Beschreibung und Begründung des bereits von M. FRANÇOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1506; C. 1922. I. 186) angegebenen Verf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 1059—63. 20/12. [25/10.] 1921. Paris, Centrallab. Pharmazent. Fakultät.) SPANGENBERG.

RYŌICHI ŌHASHI, *Augit von Nishigatake, Japan*. Olivengrüne bis fast schwarze Krystalle von 7—10 mm Länge; im Dünnschliff blaßgrün, kaum bemerkbarer Pleochroismus, keine Zonarstruktur, sehr viel Einschlüsse von Glas. D_4 3,338. Kristallographische Beschreibung der meist nach {100} verzwillingten Krystalle, die auf Grund der Ätzfiguren sicher der monoklin-prismatischen Klasse angehören. Optische Eigenschaften: $\alpha = 1,6859$, $\beta = 1,6917$, $\gamma = 1,7105$, $2V = 58^\circ 25,3'$ für Na-Licht. Chemische Zus.: 51,37% SiO_2 , 5,24% Al_2O_3 , 2,02% FeO_3 , 2,96% FeO , 21,58% CaO , 16,94% MgO , 0,58% TiO_2 , woraus sich ergibt in Mol. %: Diopsid 78,2, Hedenbergit 9,4, Tschermaks Silicate $\text{MgAl}_2(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_6$ 8,8 und $\text{MgFe}_3(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_6$ 2,1, Entatit 1,5. (Mineral. Magazine 19. 173—180. Juni [22/3.] 1921.) SPANGENBERG.

RAYMOND B. LADOO, *Bentonit: Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung*. Vt. erörtert das V., die Eigenschaften und die Verwendung von Bentonit, einem tonähnlichen Material aus Canada. (Chem. Age 5. 834—35. 31/12. 1921.) JUNG.

ALFRED SCHOEP, *Curit, ein neues radioaktives Mineral*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 219; C. 1921. III. 1112.) Das von Kasolo, Katanga (Belg. Kongo) stammende Mineral tritt in drei Formen auf: 1. in nadelförmigen Krystallen, aufgewachsen auf Kupferuranit. Durchscheinend, rotbraun im reflektierten, dunkelgelb im durchfallenden Licht. Strich orangegelb. 2. in dichten körnigen Aggregaten, orangegelb. Härte zwischen 4 und 5. 3. in erdigen, orangegelben Massen. Die beiden letzten Formen erweisen sich u. Mk. als aus Krystallen der ersten Art bestehend. — Doppelbrechend; Lichtbrechung höher als Methylenjodid. D_{11} 7,192. — Chemische Zus.: 21,32 PbO , 74,22 UO_3 , 4,00 H_2O , 0,17 Fe_2O_3 , entsprechend $2\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — In der Kälte mit gelber Farbe in HNO_3 , l., auch in HCl . — Das stark radioaktive Mineral wird zu Ehren von P. CURIE Curit benannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1186—87. 5/12. [21/11.] 1921.) SPANGENBERG.

KARL WILLMANN, *Die natürlichen Eisenoxydhydrate*. Es sind zu unterscheiden hierher gehörige krystalloide und kolloidale Körper. Die Gele, die auch bei sehr starker Vergrößerung meist keine Spur von Doppelbrechung zeigen, sind Hydroxyde von sehr wechselndem H_2O -Gehalt (zwischen 5—25%). Es wird vorgeschlagen, sie durchweg mit dem gemeinsamen Namen Brauneisen zu bezeichnen. — Von den Krystalloiden wird von Hydrohämätit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) als zweifellosem Gemenge von Eisenhydroxyden mit Hämätit, sowie von Xanthosiderit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), der wegen seines optischen Verh. zu $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gestellt wird, abgesehen und eingehender nur $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ betrachtet. Auf Grund vorhandener Literatur und eigener Nachprüfungen des Vfs. ergibt sich, daß $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ offenbar in 2 Modifikationen auftritt: Goethit (Rubinglimmer) und besonders durch optische Verhältnisse davon deutlich unterscheidbar: Nadeleisenerz (Samtblende). — Durch Spaltbarkeit und optisches Verh. von beiden deutlich unterscheidbar ist das krystallisierte $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das vom Vf. nach PELIKAN als Limonit bezeichnet wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 673—78. 15/11. [April.] 1921. München, Petrogr. Seminar d. Univ.) SPANGENBERG.

A. F. HALLIMOND, *Monticellitkrystalle aus der Schlacke einer Stahlwerksmischanlage*. Die die Krystalle enthaltende Schlacke wurde der Rührschaufel eines Metallmischers entnommen. Analyse (J. H. Whiteley) 34,80% SiO_2 , 0,24% TiO_2 , 0,27% Al_2O_3 , Fe_2O_3 Spur, 4,11% FeO , 13,39% MnO , 17,65% MgO , 28,45% CaO , 0,905% P_2O_5 , 0,055% CaS . — D. 3,20. — Krystalle von $\frac{1}{2}$ bis 1 cm Länge und 1 bis 2 mm Dicke; $a:b:c = 0,4382:1:0,5779$; Formen {010}, {110}, {021}. Durch-

sichtig, schwach braun gefärbt, schwacher oder kein Pleochroismus. $\alpha = 1,663$, $\beta = 1,674$, $\gamma = 1,680$; $2V = 74,5^\circ$. — Bemerkenswert ist der sich aus der Analyse ergebende Gehalt von 16,5 Mol.-% Olivin, der als isomorph beigemischt anzunehmen ist. Hiermit stimmen auch die gefundenen Werte für Achsenverhältnis, D. und Brechungsindices überein. (Mineral. Magazine 19. 193—95. Sept. 1921. [9/11. 1920].)

SPANGENBERG.

Walther Schüler, *Analyse des Paradoxit von Euba in Sachsen*. 5—10 mm große Kristalle mit den Formen {110}, {101}, {001}. D. 2,425 bis 2,430. 65,24 SiO₂, 17,73 Al₂O₃, 0,14 FeO, 0,09 Fe₂O₃, 12,57 K₂O, 1,05 Na₂O, 2,86 CaO, 0,24 MgO, 0,06 BaO, 0,04 SO₃, Spur F. Das Mineral ist demnach reiner Kalifeldspat mit etwas Ca, Mg und Na. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 737—38. 15/12. 1921. Chemnitz, Staatl. Gew. Akademie.)

SPANGENBERG.

Friedrich Katzer, *Schwarzer Poehchit aus der metasomatischen Eisenerzzone von Vareš in Bosnien*. Typisches Gelmineral, gebunden an SiO₂-reiche Partien des Rot-eisenerzes von Vareš; eisenschwarz bis sammetschwarz, zuweilen blasse Anlauf-farben (anthrazitähnlich), Glanz pechähnlich, ins Metallische neigend, Strich rost-braun oder rotbraun, Bruch muschlig. Härte 4—4 $\frac{1}{2}$. D. zwischen 3,693 und 3,721. Chemisch: Manganreiches Eisensiliciumgel mit 15,30 SiO₂, 34,10 Fe und 12,74 Mn bei 12,32 HgO. Das Mineral ist eine Abart des vom Vf. beschriebenen braunen Poehchits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1921. 738—41. 15/12. 1921.) SPA.

A. K. Knickerbocker, *Rasches Wachsen von Manganerz*. Angaben über relativ rasch erfolgende Abscheidung von Manganerz auf metallischem Fe. (Engin. Mining Journ. 112. 770. 12/11. 1921.)

DITZ.

W. Alfred Richardson, *Die Mikropetrographie des Gipsfelsens von Notting-hamshire*. Anwendung der Dünnschliffunters. auf die stratigraphisch in 2 Horizonten („A“ und „B“) auftretenden Gipse. Es treten sehr verschiedenartige Strukturen auf, die vergleichsweise als porphyrisch, ophitisch und granitisch (Horizont „A“) und als porphyrisch und granulitisch (Horizont „B“) bezeichnet werden. In „A“ tritt der Gips in Knollen auf, deren größte Anhydrit einschließen. Die mkr. Unters. unterstützt die Ansicht, daß das Hauptlager („B“) als primäres physikalisch-chemisches Sediment entstanden ist, während die Knollen in „A“ als Konkretionen aufgefaßt werden. Gewisse Merkmale einer Metamorphose werden Druckwrkg. infolge von Wasseraufnahme des Anhydrits zugeschrieben. (Mineral. Magazine 19. 196—207. Sept. [21/6.] 1921.)

SPANGENBERG.

C. Engler, *Das Petroleum von Ubstadt in Baden*. Eine Bohrung Rakys in der Nähe von Ubstadt, in dessen Umgebung sich bedeutende Ablagerungen von Posydonomien-schiefern finden, ist in einer Tiefe von 250 m fündig geworden. Die Bohrung liefert stündlich 10 l Erdöl von D. 0,876. Es beginnt bei 85—90° zu sieden; bis 150° destillieren 9%, bis 300° 33,9%, bis 350° 51,8%. Die Bohrung soll bis in die darunter liegende ölfreiche Schicht des Tertiärs gebracht werden. — In dem an das große Posydonomienlager von Baden-Württemberg anstoßenden Gesteinslager des Lias α finden sich zahlreiche Versteinerungen von Ammoniten, deren Wohnkammern mit Erdöl angefüllt sind. Die Herkunft dieses Öles, das sich auch in anderen kleineren Hohlräumen findet, kann eindeutig nur auf eine Einwanderung, Migration, von Erdöl zurückgeführt werden, das sich aus dem Bitumen des Posydonomien-schiefers unter der Wrkg. vieltausendjährigen, mit Steigerung der Temp. verbundenen Gebirgsdrucks gebildet hat und von dort durch das poröse Gestein gewandert ist, um sich in Spalten und Klüften und anderen kleineren und größeren Hohlräumen anzusammeln. In gleicher Weise führt SZAJNOCHA das gali-zische Erdölv. auf das Bitumen der dortigen Menilitschiefer zurück. Im Zusammen-hang damit steht die vom Vf. mit TAUSZ gemachte Beobachtung, daß sich aus dem

in der Nähe der ölhaltigen Versteinerungen des Liaskalkes auftretenden Posydonomienschiefer durch bloßes Erwärmen auf dem Wasserbade im Vakuum meßbare Mengen sehr leichten Bzn. gewinnen lassen. Ein weiteres Beispiel für diese B. des Erdöls ist das V. von Niedereggenen. (Petroleum 17. 1121. 1/11, 1334—36. 20/12. 1921. Karlsruhe.)

ROSENTHAL.

Jaroslav I. Jahn, *Die Erdölgruben von Egbell*. Im südlichen Teile der staatlichen Erdölgruben bei Gbely (ungar. Egbell) in der Slowakei haben in der letzten Zeit außergewöhnliche Erdöleruptionen stattgefunden. Das Bohrloch (119) erreichte in 162 m Tiefe den ersten, in 213,7 m Tiefe den zweiten Ölhorizont, wobei mehrere Eruptionen mit erheblichem Öl- und Sandauswurf stattfanden. Die geologische Formation läßt die Vermutung begründet erscheinen, daß das eigentliche autochthone Rohöl sich in größerer Tiefe und in Verb. mit anderen Schichten vorfinden muß. — Im Egbellergelände sind 34% unproduktive Bohrlöcher vorhanden; das mit dem Öl gleichzeitig auftretende Gas findet fast gar keine Verwendung. (Petroleum 17. 1339—41. 20/12. 1921. Brünn.)

ROSENTHAL.

Lazarus Fletcher, *Der Meteorstein, dessen Fall bei Crumlin, Co., Antrim, am 13. September 1902 beobachtet wurde*. Ausführliche Wiedergabe aller Beobachtungen von Augenzeugen des Falles bzgl. Wahrnehmung eines leuchtenden Meteors und vernommener Geräusche. Gewicht des Steines: 4239 g. Deutlich schwach magnetisch. D. 3,553. Analyse (von G. T. Prior) ergibt 10,38% Feldspat, 30,15% Pyroxen mit $MgO : FeO = 5 : 1$, 43,67% Olivin ($MgO : FeO = 3 : 1$), 8,98% Nickeleisen ($Fe : Ni = 7 : 1$) und 5,25% Troilit neben geringen Mengen von Chromit, Ilmenit und Apatit. U. Mkr. als Chondrit erkannt, Chondren entweder aus Olivin, oder aus Pyroxen bestehend. (Mineral. Magazine 19. 149—62. Juni 1921.) SPA.

G. T. Prior, *Über die südafrikanischen Meteoriten Mount Ayliff und Simondium und die chemische Zusammensetzung der Meteoriten Adare und Ensisheim*. 1. Mount Ayliff: Oktaedrisches Meteorisen mit viel Kamazit, wenig Taenit, keinem Plessit, Einschlüssen von Graphit und Troilit u. relativ viel Cohenit. Fe 91,73%, Ni 6,59%, Co 0,69% usw. — 2. Simondium von Lower Paarl, Western Cape Provinz. Das vorliegende Stück erweist sich u. Mk. als identisch mit dem früher beschriebenen Simondium (Mineral. Magazine 18. 161). Die neue Analyse des vom Magneten angezogenen Teiles ergibt Fe : Ni etwa 3 : 1, während früher an stark oxydiertem Material geringerer Ni-Gehalt gefunden wurde. — 3. Die chemische Zus. der Meteoriten Adare und Ensisheim. Neuere Analysen erschienen wünschenswert, um die vom Vf. aufgestellte Regel zu stützen, daß steigender FeO-Gehalt der Fe-Mg-Silicate stets mit steigendem Ni-Gehalt des Nickeleisens der Mesosiderite verbunden ist. Die Analysen (vom Magneten angezogener Teil, nicht angezogener Teil in Bauschanalyse und unl. Rückstand getrennt bestimmt) werden wie folgt gedeutet: Adare: 7,52% Feldspat, 33,83% Bronzit ($MgO : FeO = ca\ 5$), 32,64% Olivin ($MgO : FeO = ca\ 4$), 18,46% Nickeleisen ($Fe : Ni = 11$), 5,60% Troilit, etwas Chromit u. Apatit. Ensisheim: 9,32% Feldspat, 23,64% Hyperathen ($MgO : FeO = 3$), 55,03% Olivin ($MgO : FeO = 2\frac{1}{2}$), 3,29% Nickeleisen ($Fe : Ni = 3\frac{1}{2}$), 6,59% Troilit, etwas Chromit und Apatit. (Mineral. Magazine 19. 163—172. Juni 1921. [16/3. 1920 u. 22/3. 1921.]

SPANGENBERG.

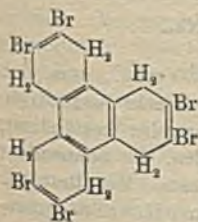
A. Pereira-Forjaz, *Spektrographische Untersuchung eines portugiesischen Meteoriten*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 102; C. 1917. II. 275.) Der Meteorit von Ponte-de-Lima (Minho) wurde mit der früher bereits verwendeten spektrographischen Einrichtung des Vfs. untersucht. Die wahrscheinliche qualitative Zus. des WIDMANNSTÄTTENSche Figuren liefernden Holosiderits ist: Fe, P, O, S, Ni, Co, Mg, Al, Mn, Ca, Sr, K, Ce. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1170. 5/12. 1921.)

SPANGENBERG.

A. Pereira-Forjaz, *Spektrographische Untersuchungen von portugiesischen Wolframmineralien*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Material von Borralha ergab spektrographisch die qualitative Zus.: W, O, Fe, Mn, Ca, Sr, Ti, Na, Cr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1170. 5/12.* 1921.) SPANGENBERG.

D. Organische Chemie.

H. P. Kaufmann und M. Schneider, *Acetylenkondensationen*. I. *Versuche zur Konstitutionsermittlung des Cuprens*. Zur Aktivierung des Cu, dessen Einw. auf Acetylen Cupren liefert (EEDMANN, KÖTHNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 18. 49; C. 98. II. 1006; GOOCH und DE FOREST BALDWIN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 22. 235; C. 99. II. 1046; ALEXANDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2381; C. 99. II. 747; SABATIER u. SENDERENS, C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 250; C. 1900. I. 504) wurde Fe verwandt; am günstigsten war die Wrkg. eines durch Erhitzen von Cupriferrrocyanid auf 250° erhaltenen, Cu- und Fe-haltigen Gemisches im Luftstrom, dann Überleiten eines Acetylenstroms. Dabei scheint die Ggw. von O₂ die B. von Cupren zu begünstigen. Völlig reines Gas ist erforderlich, da die Verunreinigungen des Acetylen Katalysatorgifte sind. Die B. von Cupren beginnt bei 210°. Bei verschiedenen Katalysatoren ergab sich als günstigste Temp.: für reduziertes Cu 240—250°, für CuO 230—240°, für Cu₂O 230—240° und für zers. Cu₂Fe(CN)₆ 240—250°. Das Kondensationsprod. war, mit letzterem hergestellt, gelb bis hellbraun, während es sonst etwas dunkler und die Cu-reichen Teile dunkelbraun bis schwarz waren. Bei kurzer Einw. war das Cupren locker, aus voluminösen Flocken bestehend, bei längerer ein festes an Kork erinnerndes Prod. Öfters trat Selbstentzündung beim Herausnehmen ein, wohl infolge der pyrophoren Wrkg. des in der M. verteilten Metalles. Daneben erfolgt B. grüngelblicher, öliger Tropfen von aromatischem Geruch in sehr geringer Menge, die beim Stehen an der Luft fest werden. Zus. des Cuprens entsprechen GOOCH und DE FOREST BALDWIN, zwischen (C₁₁H₁₀)_x u. (C₁₃H₁₀)_x-Cu durch Kochen mit Königswasser entfernt. Wird durch höchst konz. HNO₃ unter Verkohlung, oft von Feuererscheinung u. Funken sprühen begleitet, zers. Mit 50%ig. HNO₃ geht in Ggw. von CuO oder Cu₂O hergestelltes, erst nach 10-tägigem Kochen in Lsg., mit Cu₂Fe(CN)₆ hergestelltes gibt viel schneller klare, gelbgefärbte Lsg. Beim Eindampfen und Neutralisieren mit NH₃ Krystalle des wl. NH₄-Salzes der *Mellitsäure*. Beim Verdünnen der Reaktionslsg. mit W. brauner, mellogenartiger Nd., gab mit 80%ig. HNO₃ gleichfalls Mellitsäure, dagegen bei der trockenen Dest. *Benzoesäure*. Die nach Fällung der braunen Verb. verbleibende HNO₃-Lsg. gab, mit Baryt neutralisiert, ein Ba-Salzgemisch, das bei der Dest. *Naphthalin* gab, also möglicherweise aus Salzen oder Nitroderivv. von Naphthoesäuren bestand. Einführung von Br in Cupren war nur in Ggw. von FeCl₃ oder FeBr₃ möglich. Mit verd. Br-Lsgg. oder in organische Medien keine Rk.; mit elementarem Br B. von HBr und Verkohlung. — *Bromid*, C₁₈H₁₃Br₆, beim Erhitzen des mit W. angerührten Cuprens mit Br in Ggw. von FeBr₃ im Rohr 3 Tage auf 125°. Mit W. ausgekocht u. mit A. ausgezogen, hellgelbes, amorphes Pulver, ll. in A., Ä., Eg., Chlf. und Aceton, unl. in W., Bzl. und Lg. Beim Erhitzen Zers. unter Aufblähen und Entw. von HBr. Gibt im Rohr 10 Stdn. auf 170° erhitzt Mellitsäure, in A. mit Na braune, dem Cupren ähnliche Flocken. Möglicherweise liegt in der Br-Verb. ein Hexabromhexahydrotriphenylen nebenstehender Konst. vor. Das Verb. des Cuprens ähnelt dem der natürlichen Kohlen, in diesen kommen vielleicht ähnliche KW-stoffe vor oder bilden sich vorübergehend. (Ber.



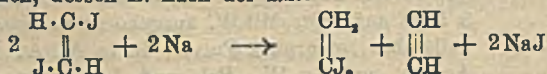
Dtsch. Chem. Ges. 55. 267—82. 14/1. 1922. [14/10. 1921.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Marcel Delépine, *Über aktive Racemate.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 656—69. 20/8. [22/6.] 1921. — C. 1921. III. 1227.) SPANGENBERG.

Fréd. Swarts, *Über einige aliphatische Fluoride.* (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 302—15. Nov. [9/11.] 1921. Gent. — C. 1921. III. 1457.) RICHTER.

H. P. Kaufmann, *Über den Austausch des Halogens in ungesättigten aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen. (I. Mitteilung)* Die mehr oder weniger ausgeprägte Reaktionsträgheit der Halogenatome bei Ggw. von 2 oder mehr Halogenatomen an einem C-Atom im Gegensatz zu den einfach halogenierten aliphatischen KW-stoffen wird darauf zurückgeführt, daß die Bindung der H-Atome z. B. durch Monosubstitution von Methan fester wird, indem der gesamte Affinitätswert der H-Atome im Methan den des C übertrifft und durch Substitution Bindungsenergie zugunsten der Halogenatome frei wird. Zur Klärung der Verhältnisse bei den Halogensubstitutionsprodd. ungesättigter KW-stoffe, die sich durch große Reaktionsträgheit der Halogene auszeichnen, wurden Verss. angestellt, in 1,2-Dijod-, bezw. 1,2-Dibromäthen die Halogene gegen andere Gruppen auszutauschen, jedoch ohne Erfolg.

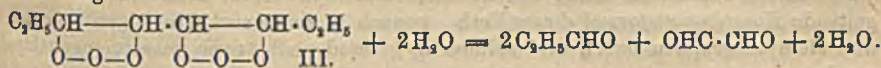
Bei der Einw. von Mg, Na und K auf 1,2-Dijodäthene (gemeinsam mit Th. Utzel) ergab sich, daß diese (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 298. 343; C. 98. I. 369; KEISER, Amer. Chem. Journ. 45. 519; C. 1912. I. 328; H. BILTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 143; C. 1913. I. 694), sowohl das fl. wie das feste, mit aktiviertem Mg in sd. Ä. keine GRIGNARD-Verb. geben, sondern unter quantitativer B. von Acetylen und MgJ₂ in 8 Stdn. zers. werden. Mit fein zerteiltem K erfolgte gleichfalls B. von Acetylen (Dauer der Rk. 2 Tage), wobei vorübergehend der Geruch auftrat nach as. 1,1-Dijodäthen, C₂H₂J₂, dessen Darst. beim Kochen der Isomeren mit Na in Ä. gelingt. Na alle 3 Tage neu hinzugegeben. Nach 21-tägiger Einw. beim festen Dijodäthen (beim fl. rascherer Verlauf der Rkk.) Ä. filtriert und verdunstet. Durch Sublimieren gereinigt, F. 56°, Kristalle in Form von Stachelwarzen, bezw. fiederförmig; ll. in A., Ä. und andern organ. Mitteln, unl. in W.; riecht durchdringend und höchst widerlich, reizt die Augen heftig. Seine Konst. CH₂:CJ, ergibt sich aus der B. der betreffenden as. Halogenverbb. beim Austausch von J gegen Cl oder Br. Das durch Br in Freiheit gesetzte J wurde quantitativ bestimmt. Bei Verwendung genau äquivalenter Mengen Br lagert sich das entstandene as. C₂H₂Br₂ zu einem bimolekularen Prod. zusammen (vgl. DEMOLE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1307). Mit überschüssigem Br bildet sich das Acetylidentetrabromid, CH₂Br·C·Br₃, auch aus den erwähnten Polymeren. Zum Unterschiede von dem isomeren Acetylentetrabromid (ANSCHÜTZ, LIEBIGS Ann. 221. 138), das sich unter Anziehen von Feuchtigkeit an der Luft sofort trübt, bleibt dieses klar. Letzteres zers. sich bereits ab 175°, während das s. Tetrabromid sich erst oberhalb seines Kp. zers. Mit überschüssigem Cl entsteht in gleicher Weise das Acetylidentetrachlorid. Demnach ist das as. Dijodäthen, dessen B. nach der Rk.:



verläuft, etwas beständiger als die entsprechenden Cl- und Br-Verbb., zers. sich aber auch ziemlich rasch im Gegensatz zu dem bei Lichtabschluß sehr beständigen festen s. Acetylidijodid. Gegen Na ist das as. auffallenderweise beständiger, letzteres gibt mit K oder aktiviertem Mg in Ä. gleichfalls Acetylen. Im Sonnenlicht werden die isomeren Dijodäthene bald unter J-Abscheidung zers. Zur Best. der Geschwindigkeit der Zers. wurden die ultravioletten Strahlen einer HERAEUS-Quarzlampe benutzt. Die Mengen der Zerfallsprodd. des as. Isomeren sind anfangs

gleich der Hälfte von denen der *trans*-Verb. Die Werte sind tabellarisch zusammengestellt. Zwecks Anschluß über die Absorption der wirksamen Strahlen wurden von der äther. Lsg. der *trans*- und der *as*. Form Spektralaufnahmen gemacht. Nach 8 $\frac{1}{2}$ Stdn. war die *trans*-Verb. völlig zers., die *as*. Verb. nach 10 $\frac{1}{2}$ Stdn. — *as*. Acetylendibromid, (C₂H₃Br₂)₂, aus 1,1-Dijodäthen in CCl₄ mit Br im Sonnenlicht, dann $\frac{1}{2}$ Std. Kochen. Durch Sublimation gelbliche Krystallblättchen von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, F. 90°; gibt mit Br in CCl₄ auf dem Wasserbade bräunliche ölige Fl. des *as*. Acetylentetrabromids. — Acetylidentetrabromid, C₂H₃Br₄, bei 8-stdg. Kochen von 1,1-Dijodäthen mit überschüssigem Br, dann 2 Stdn. im Sonnenlicht unter Schütteln. J und Br mit verd. NaOH entfernt, schwach bräunliche, ölige Fl. von naphthalinähnlichem Geruch. Zers. ab 175°, bei 215° vollständig, unter Verkohlung und B. von Br und HBr. Im Vakuum nach SIWOLOBOFF, Kp. 107°. — Acetylidentetrachlorid, CH₂Cl·C·Cl₃, C₂H₃Cl₄, beim Chlorieren von 1,1-Dijodäthen in CCl₄ im Sonnenlicht. Nd. von Jodtrichlorid; Farbe der Lsg. von violett über braun in hellgelb. Rückstand der Lsg. ölige Fl. mit verd. NaOH geschüttelt, Kp. 135°.

Einwirkung von Zinkäthyl auf die *cis-trans*-isomeren Dijodäthene (mit F. Schweitzer) führt beim festen Dijodäthen zum *trans-4*-Jodbuten (II), dessen Konst. sich durch Überführung in das Oktadien-3,5, CH₃CH₂CH:CH·CH:CH·CH₂CH₃, ergab. Die Konst. des letzteren geht aus seinem Verh. gegenüber O₃ hervor, wobei B. eines Ozonids erfolgt, dem die Konst. (III.) zukommen muß, da es beim Erhitzen mit W. in Glyoxal, Propionaldehyd und H₂O₂ sich zers. gemäß der Gleichung:



Bei der Einw. von Zinkäthyl auf das fl. Dijodäthen entsteht außer (II.) ein Isomeres, dem die *cis*-Form (I.) zugeschrieben wird. Es ist also Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Form bei der Rk. nebenhergegangen. Mit überschüssigem Br liefert 1-Jodbuten-1 das 1,1,2-Tribrombutan, CHBr₂·CHBr·CH₂·CH₃. — Die häufig beobachtete Umlagerung von fl. Dijodäthen in festes führte zu der Frage, ob nicht auch umgekehrt Umwandlung der *trans*- in die *cis*-Form möglich ist. Dies gelingt in der Tat bei vorsichtigem Erhitzen des festen auf 190° während 6 Stdn. zu 45%. — *trans-1*-Jodbuten-1, C₄H₇J (II.), beim Erhitzen von festem Dijodäthen in Ä. mit Zinkäthyl zunächst 1 Tag auf 100° zum Einleiten der Rk., dann Einw. von Sonnen-

licht. Nach 8 Wochen mit Eiswasser zers. Schwach gelbliche Fl. Kp. 127—128°, Kp.₃₀ 57°; über 140° Zers. und B. von J. Ll. in Ä., A., Bzl., unl. in W. Färbt sich am Licht allmählich gelbrot bis violett (infolge J-Abscheidung). — *cis-1*-Jodbuten-1, C₄H₇J (I.), Darst. analog, Öl durch Fraktionierung zerlegt und durch Dest. im Vakuum gereinigt, Kp. 168°. — 1,1,2-Tribrombutan, C₄H₇Br₃, mit überschüssigem Br aus 1-Jodbuten-1 in CCl₄ 6 Stdn. unter Schütteln im Sonnenlicht, dann 2 Stdn. Kochen. Braunrote Lsg. wird tief dunkelviolett. Mit sehr verd. NaOH ausgeschüttelt. Schwach gelbliches Öl, von scharfem, an Campher erinnerndem Geruch, Kp.₁₄ 98°. Färbt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck dunkel, über 220° undurchsichtig und Zers. unter Abscheidung von Br. — Oktadien-3,5, C₈H₁₄ aus 1-Jodbuten-1 in Ä. mit zerschütteltem Na in 3 Tagen bei öfterer Zugabe von frischem Na. Schwach lichtbrechende Fl., Kp. 138—140°, l. in organischen Mitteln. Wird am Licht allmählich gelb. Bei der Einw. von O₃ in CCl₄ unter Kühlung B. eines gelblich-roten dickfl., explosiven Ozonids (III.), das $\frac{1}{2}$ Std. mit W. gekocht wurde. In der stechend riechenden Fl. H₂O₂ mit Perchromsäure nachgewiesen,

ferner Propionaldehyd (Nachweis nach LEWIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3389; C. 1900. I. 103) und Glyoxal. Beim Kochen der wss. Lsg. mit HNO_3 B. von Oxalsäure und Propionsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 249—67. 14/1. 1922. [12/10. 1921.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Ignaz Bloch und Fritz Höhn, *Über symmetrisches Dichlordimethylsulfid (Dichlormethylsulfid)*. Trithioformaldehyd, $(\text{CH}_2\text{S})_3$, u. Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , reagieren schon in der Kälte unter HCl -Entw. Erwärmt man das Gemisch weiter auf dem Wasserbad u. unterwirft die nach vollzogener Umsetzung gebildete Fl. der Dest., so läßt sich das Vorhandensein wenigstens zweier organ. Verb. nachweisen. Der Vorlauf enthält Schwefelkohlenstoff, das Hauptprod. aber findet sich in den bei höherer Temp. übergelassenen Fraktionen, es ist eine Verb. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$, die nach der B., der Zus. u. dem Verh. kaum etwas anderes sein kann als das s. Dichlordimethylsulfid, $\text{ClCH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Dieses Sulfid ist von erheblicher Reaktionsfähigkeit, was in erster Linie auf die verhältnismäßig locker gebundenen Cl-Atome zurückzuführen ist. Diese werden z. B. schon beim Erhitzen mit W. herausgelöst und die Umsetzung ergibt — wohl unter Zwischenbildung einer Dihydroxyverb. — als Endprod. Polyoxymethylen u. Trithioformaldehyd. Bei Einw. von methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischem Ammoniak auf das gechlorte Sulfid werden die Cl-Atome durch Methoxyl ersetzt u. man erhält das s. Dimethoxydimethylsulfid, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, das wohl identisch mit dem Methyläthermonosulfid von DE LATRE (Bull. Soc. Chim. Belgique 26. 323; C. 1912. II. 1192) ist. — Die Entstehung des Dichlordimethylsulfids, in dessen Molekül zweifellos zwei Methylengruppen durch ein S-Atom verbunden sind, aus Trithioformaldehyd bildet eine Stütze für die geltende Konstitutionsformel dieser Verb., wonach in einem sechsgliedrigen Komplex drei Methylengruppen durch drei sulfidartig gebundene S-Atome zusammengehalten werden.

s. Dichlordimethylsulfid (Bis-[chlormethyl]-thioäther), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$; fast farblose, schwach gelblichige Fl. von eigentümlich äth., an Chlf. erinnerndem Geruch; Kp_{765} 156—156,5°, Kp_{11} 51°. — s. Dimethoxydimethylsulfid, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$; wüzig u. äth., zugleich unangenehm riechende Fl.; Kp. 152° .

In einer Nachschrift nimmt I. Bloch Stellung zu einer Rede von Sir WILLIAM J. POPE (Die Chemie im Dienste des englischen Volkes; Ztschr. f. angew. Ch. 32. 297; Chem. Trade Journ. 64. 477; Journ. Chem. Soc. London 115. 397; C. 1919. III. 841; IV. 514. 594). In dieser Rede wird hervorgehoben, daß zur Darst. des als Kampfmittel im Kriege viel benutzten Senfgases (Yperits, Dichlordiäthylsulfids, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) Ende Januar 1918 ein einfaches Verf. in englischen Laboratorien ausgearbeitet worden wäre, wonach unter Benutzung von Schwefelchlorür aus Äthylen eine Ausbeute von 98—99% erzielt worden sei. Dem gegenüber wird zum Ausdruck gebracht, daß die Darst. gechlorter Sulfide, wie das Senfgas eines ist, mittels Schwefelchlorürs von den Vff. bereits 1911 durchgeführt worden ist u. damals schon zur Bereitung der dem Senfgas entsprechenden Verb. der Methanreihe, nämlich des im Vorhergehenden beschriebenen Dichlormethylsulfids, geführt hat. Man könnte die $\omega\omega'$ -Dichlordialkylsulfide unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in der Literatur der letzten Jahre Vertreter dieser Körperklasse mit verschiedenen Alkylen zu dem gleichen Zweck synthetisiert und geprüft wurden, unter dem Gruppennamen *Senfgase* zusammenfassen. Das s. Dichlordimethylsulfid wäre dann als *einfachstes Senfgas*, als *Senfgas der Methanreihe* zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 53—57. 14/1. 1922. [14/9. 1921.] Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

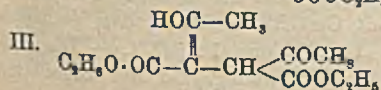
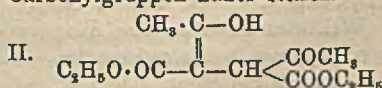
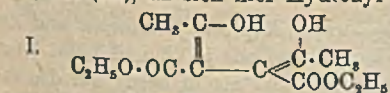
Sir Praphulla Chandra Ráy und Kalikumar Kumar, *Die Molekularleitfähigkeit einiger Sulfoniumverbindungen in Aceton*. Die für die Unters. verwandten Sulfoniumverb. sind schon früher beschrieben. (Vgl. RAY u. GUHA, Journ. Chem.

Soc. London 115. 1148; C. 1920. I. 494.) Von den Disulfoniumverbb. leiten die mit einem 6-wertigen und einem 4-wertigen S-Atom am besten, dann kommen die Monosulfoniumverbb. mit 6-wertigem S, während die Disulfoniumverbb. mit zwei 4-wertigen S-Atomen die geringste Leitfähigkeit zeigen. — Die Leitfähigkeit ähnlicher Verbb. nimmt ohne Ausnahme ab mit steigendem Mol.-Gew.; so setzt z. B. der Ersatz von 2 CH_3 -Gruppen durch C_2H_5 die Leitfähigkeit ($V = 128$; $t = 27,8^\circ$) von 168,1 auf 135,4 herab. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1643—1644. Okt. [28/6.] 1921. Calcutta, Univ. College of Science.) SONN.

C. A. Jacobson und August Holmes, *Löslichkeitsangaben für einige Salze der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 480; C. 1916. F. 935.) Es wurden die Li-, Mg-, Be-, Ba-, Pb- und Ag-Salze der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure — meist durch Umsetzung mit den Acetaten der betreffenden Metalle — dargestellt und ihre Löslichkeit in zwei oder mehr der folgenden Lösungsmittel: W., A. und CH_3OH , Ae., Bzl., Äthyl- und Methylacetat, Amylalkohol, Amylacetat, Chlf. und Aceton bei gewöhnlicher Temp., 25, 35 u. 50° — soweit es der Kp. des Lösungsm. erlaubte — gemessen. CH_3OH wurde als das beste Lösungsm. erkannt; die Löslichkeit schwankte allgemein zwischen 6% und untl., überstieg jedoch selten 1%. Entgegen den Erwartungen hatten sich eher die basischen als die normalen Be-Salze gebildet. Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. Biol. Chem. 25. 29—53. [15/3. 1916.] Reno, Univ. of Nevada.) BEHRLE.

C. A. Jacobson und August Holmes, *Die Trennung von Laurin- und Myristinsäure voneinander und von Mischungen mit anderen Fettsäuren*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 25. 29; vorst. Ref.) Nach unbefriedigenden Verss., die höheren Fettsäuren nach älteren Methoden durch Benutzung der Löslichkeitsdifferenz der K-Seifen in Aceton bzw. 50- und 100%ig. A. zu trennen, arbeiteten Vff. Verf. aus, um Laurinsäure aus einem Gemisch mit Myristin-, Palmitin- u. Stearinsäure u. Myristinsäure aus einem Gemisch mit Palmitin- und Stearinsäure zu isolieren. Diese Methoden benutzen die Verschiedenheit der Löslichkeit der Li- u. Mg-Salze in W. und 50%ig. A. (Journ. Biol. Chem. 25. 55—61. [15/3. 1916.] Reno, Univ. of Nevada.) BEHRLE.

L. Knorr† und H. P. Kaufmann, *Lösungsgleichgewichte der desmotropisomeren Diacetbernsteinsäureester und ihre colorimetrische Bestimmung*. Nach zum Teil nicht publizierten Unters. KNORRS sind zur Zeit folgende desmotropisomere Diacetbernsteinsäureester (vgl. KNORR, LIEBIGS Ann. 306. 373; C. 99. II. 26; SCHEIBER, LIEBIGS Ann. 405. 313; C. 1914. II. 613) nachgewiesen: 1. Diketoform, β -Ester, F. 89° . 2. Diketoform, γ -Ester, F. $30-31^\circ$ (früher α_3 -Ester), wandelt sich sehr leicht um, schon beim Schütteln mit w. Na_2CO_3 -Lsg. in γ -Ester. 3. Dienolform, α -Ester (früher α_1 -), F. 45° , aus dem Dinatriumsalz große durchsichtige Krystalle, amethystfarbene FeCl_3 -Rk. Gibt leicht Pyrrol-, Furfuran- und Lactonverbb.; daher wird Konfiguration (I) für die Form angenommen. 4. Keto-Enolform, $\alpha_1\beta$ -Ester, fl. (früher α_1 -Ester). 5. Keto-Enolform, $\alpha_2\beta$ -Ester, F. 20° (früher α_2) aus einem Mono-Na-Salz, hat wahrscheinlich Konfiguration (II), da er entgegen dem $\alpha_1\beta$ Ester von der voraussichtlichen Konfiguration (III) ein Na-Salz liefert. (II) wird saurer sein, wie (III), da sich hier Hydroxyl- und Carbonylgruppen näher stehen. — Zur



Best. der Enolisierung u. der Umlagerungsgeschwindigkeit wurde im wesentlichen die Methode von KNORR und SCHUBERT (Ber.

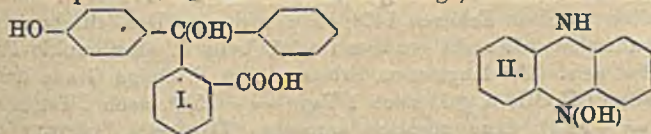
Dtsch. Chem. Ges. 44. 2772; C. 1911. III. 589) benutzt u. zwar bei 30°, indem von $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. kleine Mengen mit A. und der nötigen Menge $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. FeCl_3 Lsg. auf 50, bezw. 100 ccm aufgefüllt wurden. Die Lsgg. wurden mit Testlsgg. bekannten Enolgehaltes verglichen, wobei als Testsubstanzen zunächst die Fe-Salze des Diacetbernsteinsäureesters dienten. — *Cl-freies Fe-Salz*, aus dem Ester in Ä-Alkoholat mit sublimiertem FeCl_3 in absol. Ä., Waschen mit A. und Ä., dann Eiswasser, enthielt 12,7% Fe statt 17% für eine Verb. der Zus. Fe_2R_3 und scheint basischer Natur. Rotbraunes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln; beim Stehen Zers. unter B. von $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$. — *Salz*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$, 2FeCl_2 , Konst. vermutlich $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\cdot\text{FeCl}_2) : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{COO}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{O}\cdot\text{FeCl}_2)\cdot\text{CH}_3$, aus dem Cl-freien Fe Salz in Ä. mit überschüssigem FeCl_3 , violetschwarzes Pulver, an der Luft zers.; l. in organ. Mitteln rotviolett außer Ä., Bzl. und Hexan. Dieses Salz wurde mit reinem FeCl_3 bis zur größten Farbintensität versetzten Enolen in alkoh. Lsg. verglichen in Ggw. der der Gleichung: $2\text{FeCl}_3 + \text{RH}_2 = \text{R}(\text{FeCl}_2)_2 + 2\text{HCl}$ entsprechenden Menge alkoh. HCl. Der Vers. gab mit Dienol bei gleichen Schichthöhen gleiche Farbintensitäten, beim Halbenol, F. 20° verhielten sich die Intensitäten wie 2:1. Da die Lsgg. der Fe-Salze sich nicht unbegrenzt halten, wird als Testlsg. am besten eine alkoh. Gleichgewichtslsg. von bekanntem Enolgehalt benutzt. Um bei den Verss. einen Überschuß von FeCl_3 zu vermeiden, wurde vorher die zur größten Farbintensität nötige Menge FeCl_3 ermittelt. Ausgehend vom β -Ester wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln und der Enolgehalt im Gleichgewicht bestimmt. Dabei bestätigte sich, daß die Geschwindigkeit in Fl. von größerer dissoziierender Kraft den größeren Wert hat; sie nimmt in der Reihenfolge: CH_3OH , A., Aceton, Chlf. ab; in Hexan, Ä. u. Bzl. erfolgt die Enolisierung bei 30° so langsam, daß auf eine Best. der Konstanten verzichtet wurde. Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen E. und Umlagerungsgeschwindigkeit war bisher nicht erkennbar. Mit steigender Temp. wächst die Umlagerungsgeschwindigkeit, die Mengenverhältnisse im Gleichgewicht ändern sich dabei nicht wesentlich; besonders Temp. von 30° und beim Sieden wurden verglichen. Die Konz. ist im wesentlichen ohne Einfluß, wie an $\frac{1}{5}$ -n., $\frac{1}{10}$ -n. und $\frac{1}{30}$ -n. Lsgg. geprüft wurde. Die Frage der Beziehung zwischen Zus. des Gleichgewichts und dissoziierender Kraft ist noch unklar (vgl. auch MICHAEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1089; C. 1908. I. 1829). In Chlf. wurde nahezu der gleiche Enolgehalt, wie in Alkoholen (Äthyl, Propyl, Isobutyl) gefunden, in CH_3OH allerdings etwas weniger. In Hexan und Ä. liegen die Verhältnisse ähnlich, wie beim Formylphenylessigester (W. WISLICENUS, LIEBIGS Ann. 291. 177; C. 96. I. 1233), wo in schwach dissoziierenden Mitteln die α -Form begünstigt wird. Bei Best. in solchen Mitteln wurde die nötige Menge der zu untersuchenden Lsg. mit FeCl_3 und A. auf 50°, bezw. 100 ccm aufgefüllt u. andererseits der alkoh. Testlsg. dieselbe Menge des betreffenden Lösungsmittels zugesetzt. Bei Unters. einer 1 Jahr bei Zimmertemp. aufbewahrten Lsg. in Hexan, sowie einer 12 Tage im Rohr auf 100° erhitzten Lsg. ergaben sich sehr hohe Enolwerte, die auf B. von Dienol hinwiesen. In der Tat ließ sich α -Ester, F. 45° nach Abscheidung der Isomeren durch Abkühlen in der Hexanmutterlauge isolieren. Auch beim Erhitzen einer konz. Lsg. in Ä. 1 Monat auf 100° wurde die B. von Dienol nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 232—48. 14/1. 1922. [14/10. 1921.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Wilhelm Traube, *Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen und der Kupferoxydammincelluloselösungen*. Alkal. Glycerinlsgg. mit je 1,2 und 3 Mol.-Gew. KOH, wobei die Konz. der Lsg. so gewählt war, daß sie in bezug auf das zugesetzte Alkali immer 2-n. waren, wurden mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gesättigt; das Verhältnis von Glycerin zu gel. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ war 1:0,557, 1:0,684 und 1:0,0771. — Die Auflösung des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hängt auch ab von dem Verdünnungsgrad der zugefügten

Alkalilsg. — Es bilden sich *Alkalikupferglycerate*, wie $[(C_3H_5[OH] \cdot O_2)_2Cu]Na_2$, und ähnliche. — Ganz ähnlich wie beim Glycerin liegen die Verhältnisse bei anderen mehrwertigen Alkoholen und überhaupt Polyhydroxylverb. (*Glykol, Mannit, Rohrzucker*). Die alkal. Lsgg. lösen um so weniger $Cu(OH)_2$ auf, je mehr man sie mit W. verd., entsprechend der dann in geringerem Maß erfolgenden primären Alkalialkoholatbildung. — Wenn eine mit $Cu(OH)_2$ gesättigte Äthylendiaminlsg., also eine Lsg. der Base $[Cu(en)_2](OH)_2$, mit Glycerin versetzt wird, so erlangt sie die Fähigkeit, noch weitere und zwar erhebliche Mengen $Cu(OH)_2$ aufzulösen; wahrscheinlich bilden sich Verb. wie $[Cu(en)_2](O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O)_2Cu$. — Kupferäthylendiaminhydroxyd reagiert allgemein mit Polyhydroxylverb. (Mannit, Rohrzucker) unter Alkoholat-B. — Da auch *Kupferoxydäthylendiamin-cellulose*lsgg. die Fähigkeit haben, weitere Mengen $Cu(OH)_2$ aufzunehmen, können auch sie als Alkoholatlsgg. angesehen werden. — Bei der Aufnahme von Cellulose durch SCHWEIZERsche Lsg. ist die alkoholatbildende Base das Kupferammoniakhydroxyd $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. — Cellulose löst sich in Kupferoxydäthylendiaminlsg. nicht mehr, sobald dieser vorher Glycerin zugefügt wird. — *Lösliche Stärke* verhält sich wie die anderen Polyhydroxylverb.; *gewöhnliche Stärke* quillt in Berührung mit $[Cu(en)_2](OH)_2$ sehr stark auf und färbte sich dabei intensiv blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3220—32. 10/12. [12/11.] 1921. Berlin, Chem. Inst. d. Univ.) SONN.

James Moir, Die Berechnung der Farbe von „cyclischen“ gefärbten Substanzen. Eine „cyclische“ gefärbte Substanz nennt Vf. eine solche, die ein scharfes Absorptionsband, verursacht in irgend einer Weise durch einen „aktiven“ Ring im Molekül, besitzt; ein Ring ist „aktiv“, wenn er in irgend einer Stellung eine ionisierbare auxochrome Gruppe, besonders OH, NH_2 , $NHCH_3$, usw., enthält. Das Absorptionsband kann zwischen λ 100 und λ 1600 μ liegen. — Nach Vf. kann in jedem Fall die Lage der *Absorptionsbande* aus der Konst. der Substanz berechnet werden. Vf. multipliziert eine Fundamentalwellenlänge, nämlich die der Absorptions-



bande der Muttersubstanz, mit einer Reihe von Faktoren, von denen jeder konstant und charakteristisch für eine Gruppe oder ein Radikal ist. — Oxydiphenylphthalid (s. Formel I.) — als Beispiel einer monocyclischen Substanz — kann angesehen werden als p-Oxybenzylalkohol (λ 290), in dem 2 H-Atome durch die Phenylgruppe (Faktor: 1,135) ersetzt sind und wo außerdem in einen Phenylrest ein Carboxyl (Faktor: 1,055) für ein H-Atom eingetreten ist. Demnach:

$$\lambda_x = 290 \times 1,135 \times 1,135 \times 1,055 = 394,2.$$

Dieser Wert stimmt mit dem beobachteten (394) innerhalb der Fehlergrenze (eine Einheit) überein. — Für Fluorescein ist:

$$\lambda_x = 1380 (2 \text{ Phenolringe}) \times 0,39 (\text{Faktor für } -CHOH- \text{ Bindung}) \times$$

$$0,891 (\text{Faktor für } -O- \text{ Bindung}) \times 1,029 (\text{Faktor für } C_6H_5COOH) = 494,5.$$

Für diese Berechnungen müssen die Konstitutionsformeln möglichst in der Hydroxylform geschrieben werden unter Vermeidung von chinoiden Bindungen, p-Bindung und Lactonringen; Phenazin z. B. wie Formel II. — Als Beispiel für die Best. der Faktoren diene die für die —O—-Bindung: Aus

$$\frac{\lambda (\text{Fluorescein})}{\lambda (\text{Phenolphthalein})} = \frac{\lambda (\text{Resorufin})}{\lambda (\text{Indophenol})}$$

erhält man den Wert von 0,891 für den Faktor der —O—-Bindung. — Aus einer Hypothese über die Bewegung eines elektrisch geladenen Teilchens (Elektron oder OH') um den akt. Teil des Moleküls leitet Vf. ab, daß eine Substanz mit drei

akt. Ringen — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — zwei Farben aufweisen muß; p-Oxymalachitgrün z. B. zeigt in neutraler Lsg. beide Bande; in saurer Lsg. ist die $-C_6H_4OH-$ -Gruppe nicht wirksam, so daß die Substanz sich wie MIEHLEBS Carbinol verhält, während in alkal. Lsg. sie dem Oxydimethylaminobenzhydroly gleich. — Als Regel kann gelten, daß das Absorptionsband nur wenig verschoben wird, wenn die akt. Gruppen nicht in p-Stellung zur Brücke stehen. — Die Faktoren für die die Ringe verbindenden Gruppen, die O enthalten, wie $CHOH$, NOH , u. die für die entsprechenden O-freien Gruppen stehen im Verhältnis 3 : 5. Danach genügen die Fundamentalfaktoren CH_2 , NH , O und S für die Berechnung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1654—68. Okt. [17/2.] 1921. Johannesburg, Government Labor.)

SONN.

Th. Sabalitschka, *Das Anilinglucosid (= Glucosanilid)*. Acetobromglucose reagiert ziemlich leicht mit Anilin (2 Mol.) unter B. eines Tetraacetylglucosids, das

durch Verseifung in das Anilinglucosid, $C_6H_5NH \cdot \overbrace{CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH}^O \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, übergeht. Dieses erwies sich als identisch mit dem Glucosanilid von SCHIFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 908) u. SOROKIN (Journ. f. prakt. Ch. 37. 292. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 513), das demnach, entsprechend der Annahme des letzteren, ein Glucosid u. nicht eine SCHIFFSche Base ist. Gleiches dürfte danach auch für die *Glucoseanilid-o-carbonsäure* von MERCK und FLIMM (D. R. P. 217945; C. 1910. I. 702) gelten.

Tetraacetylanilin-d-glucosid, lange Nadeln, F. 95—96°, $[\alpha]_D^{24} = -59,5^{\circ}$ (0,6802 g in 10 ccm Bzl.) nach 24 Std., ll. in Bzl., daraus durch PAe. fällbar. — *Anilin-d-glucosid*, $C_{12}H_{17}O_5N$, aus dem vorigen durch $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in wasserfreiem $CH_3 \cdot OH$ bei Zimmertemp. Scheidet sich aus den verschiedenen h. Lösungsmassen bei Erkalten stets gelatinös ab, verwandelt sich nach Abnutschen der aus h. A. bei Erkalten erhaltenen Abscheidung bei Trocknen im Vakuum in weißes Pulver. F. bei ziemlich raschem Erhitzen 147° ohne vorherige Dunkelfärbung (SOROKIN's Prod. war wahrscheinlich nicht genügend rein), beim F. aber dunkle Fl., die sich unter Gasentw. zers. Bei langsamem Erhitzen liegt F. einige Grade tiefer. $[\alpha]_D^{29}$ (0,25 g in 10 ccm CH_3OH , h. gel.) nach 1 Tage = $-15,4^{\circ}$, nach 2 Tagen = $-49,2^{\circ}$, am 4. Tage = $-52,4^{\circ}$, dann ziemlich konstant. Das nach SOROKIN direkt aus Dextrose und Anilin hergestellte Prod. zeigte die gleichen Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 439—45. Dezember [18/11.] 1921. Berlin, Pharm. Inst. der Univ.)

SPIEGEL.

J. Martinet und A. Haehl, *Über m,m'-Dinitrodiphenylsulfon*. Das von GERICKE (LIEBIG'S Ann. 100. 211) durch Nitrieren von *Diphenylsulfon* erhaltene Dinitroderiv. vom F. 197° muß die m,m'-Verb. sein, da die Konst. der o- und p-Verb. feststeht. Dies ergibt sich auch daraus, daß die entsprechende Aminoverb. in ein Dioxydiphenylsulfon verwandelt werden kann, das von der o- und p-Verb. verschieden ist. — *m,m'-Diaminodiphenylsulfon*, F. 168°. Nitrat, Prismen, F. 120°. Pikrat, Oktaeder. Neutrales Oxalat, Nadeln, F. 175°. — *Diacetat*. Perlmutterglänzende Blättchen. — *m,m'-Dioxydiphenylsulfon*. F. 186—187°. Identisch mit der von TASSINARI (Gazz. chim. ital. 17. 91. 19. 345) aus *p-Bromphenol* und S_2Cl_2 erhaltenen Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 775—77. 2/11.* 1921.) Rr.

Riko Majima, Kwanto Nagaoka und Keisuke Yamada, *Über den Schmelzpunkt einiger fettaromatischer Ketone*. Alternieren von hohen und niedrigen FF., wie bei den Fettsäuren nach v. BAEYER und anderen homologen Reihen (BIACH, Ztschr. f. physik. Ch. 50. 43; C. 1905. I. 11) ergibt sich auch bei einigen fettaromatischen Verb. früherer Darst. (MAJIMA, NAKAMURA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4094; C. 1914. I. 375):

$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	79—80°	$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	56—57°
$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	64—65°	$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	50—51°
$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	74—75°	$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	49—50°

Um die allgemeine Gültigkeit der Erscheinung zu prüfen, wurden noch die Verb. der 3 Reihen folgender Tabelle nach früheren Verf. (l. c.) hergestellt:

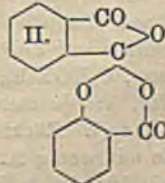
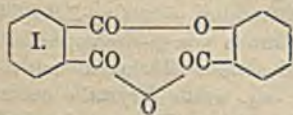
Seitenkette · CO · R	FF. der Verb. .		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{R}$
	$(\text{CH}_3\text{O})_2{}^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{R}$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{R}$	
·CO·C ₁₀ H ₂₁	—	49°	—
·CO·C ₁₁ H ₂₃	68 — 69°	62,5°	45°
·CO·C ₁₃ H ₂₅	59,5—60°	59°	41—42°
·CO·C ₁₃ H ₂₇	74 — 75°	67°	54—55°
·CO·C ₁₄ H ₂₉	64 — 65°	65—66°	50—51°
·CO·C ₁₅ H ₃₁	79 — 80°	72—73°	59—60°
·CO·C ₁₆ H ₃₃	67 — 68°	70,5°	56—56,5°
·CO·C ₁₇ H ₃₅	82 — 83°	77—77,5°	—

Der F. der Ketone mit gerader Kohlenstoffzahl in der Seitenkette ist also immer höher als der seiner beiden direkten Nachbarn. Dieselbe Erscheinung beobachteten SABATIER u. MURAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1951; C. 1913. II. 681), bei den ω, ω' -Diphenyl-*n*-paraffinen, während die niederen Glieder der fettaromatischen Ketone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2$ bis C_9H_{17}) (SABATIER, MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 830; C. 1914. I. 1640) kein so regelmäßiges Verh. zeigten, wie es bei den höheren der Fall ist. Was die Ursache der Erscheinung angeht, so scheint die Hypothese von EUSTACE J. CUY (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 503; C. 1920. III. 79) die beste zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 215—17. 14/1. 1922. [14/11. 1921.])

Charles Dufraisse und Pierre Gérald, Zu dem angeblichen wahren Dibenzoylmethan von Wislicenus; neue Versuche. (Vgl. DUFRAISSE, C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 1062; C. 1921. I. 446.) Bei der Einw. von alkoh. Alkali auf Brombenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht primär in bedeutender Menge α -Brom- β -äthoxybenzylacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Farblose Nadeln, F. 60—61°. $K_{p,3-4}$ 182—183°. Mit Alkalien entsteht leicht β -Äthoxybenzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das auch durch Anlagerung von A. an Benzoylphenylacetylen erhalten werden kann und mit dem „Dibenzoylmethan“ von WISLICENUS identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 985—87. 21/11.* 1921.)

RICHTER.

H. P. Kaufmann und W. Kaufmann, Über substituierte Salicylsäuren. (I.). Acetylglykolsalicylsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (nach Vers. mit H. Götting) entsteht aus Acetylglykolsäurechlorid (ANSCHÜTZ und BERTRAM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 467; C. 1903. I. 626) und Na-Salicylat beim Stehen in Bzl. 3 Tage. Nd. mit Bzl. ausgezogen. Weiße Nadeln, F. 103—104°, l. in A. und Ä., weniger in Chlf., wl. in W. An der Luft leicht Zers. W. spaltet schon bei mäßiger Wärme zu Acetylglykolsäure und Salicylsäure. Ggw. von Säure verzögert, Alkali beschleunigt die Verseifung. — Verb. (I.) oder (II.), $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$, entsteht

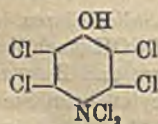


aus äquivalenten Mengen *o*-Phthalylechlorid (OTT, LIEBIGS Ann. 392. 274; C. 1912. II. 1618) und Na-Salicylat in schlechter Ausbeute, besser beim Kochen in Bzl. 8 Stdn. und Anziehen des Nd. mit Bzl. Aus A. Nadeln, F. 158,5°, ll. in Bzl., Eg., weniger CS₂ und A. Keine Rk. mit FeCl₃, auch nicht nach längerem Kochen mit NaOH. B. auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. Eg. und CS₂; entsteht auch aus Dinatriumsalicylat bei 12-stdg. Kochen in Bzl. Spaltung erfolgt erst bei längerem Erhitzen mit alkoh. NaOH im Rohr bei 120° unter B. von *o*-Phthalsäure und Salicylsäure. Red. in sd. Eg. mit Zinkstaub liefert Phthalid und Salicylsäure. Ob Formel (I.) oder (II.) für die Verb. zutrifft, bleibt vorläufig offen. (Ber. Dtsch. Chem. Chem. 55. 282—88. 14/1. 1922. [14/10. 1921.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

W. Eller und L. Klemm, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Amine*. Die Angabe WENGHÖFERS (Journ. f. prakt. Ch. 16. 451 [1877]), daß bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilin außer 2,4,6-Trichloranilin nur ein in W. l. Prod., als C₆H₅NH₂·HCl angesprochen, entsteht, ist nicht richtig. Vielmehr wurden bei Rk. in Ä. neben Trichloranilin erhebliche Mengen der Chlorhydrate des 4-Chlor- und 2,4-Dichloranilins gefunden. Alle 3 Chlorierungsstufen entstehen zu etwa gleichen Teilen; das Mengenverhältnis wird auch nicht durch einen großen Überschuß von Sulfurylchlorid verschoben, weil Mono- und Dichloranilin im Entstehen in die Chlorhydrate übergehen, die mit Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temp. nicht, sondern erst bei höherer weiter reagieren. Reines Trichloranilin erhält man fast quantitativ bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilinchlorhydrat bei höherer Temp. (mit wenig Bzl. auf dem Wasserbade). Einführung von mehr wie 3 Cl-Atomen ist nicht möglich. — Die Einw. von Sulfurylchlorid auf Anthranilsäure führt zur 2-Amino-3,5-dichlorbenzoesäure (DORSCH, Journ. f. prakt. Ch. 33. 52) u. zur 5-Chlor-2-aminobenzoessäure (F. 204°), wie durch Überführung nach SANDMEYER in 2,5-Dichlorbenzoesäure und in *p*-Chloranilin bewiesen wurde. Die links angegebenen FF. der 4 möglichen Monochloranthranilsäuren nach den bisherigen Literaturangaben sind daher unrichtig und durch die rechtsstehenden zu ersetzen:

4-Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 235°	3-Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 148°
5-Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 148°	4-Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 235°
6-Chlor-2-aminobenzoessäure, F. 146—147°		5-Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 204°
?-(<i>m</i>) Chlor-2-aminobenzoessäure . . .	F. 204°	6-Chlor-2-aminobenzoessäure, F. 146—147°	

Einw. von Sulfurylchlorid auf Anthranilsäurechlorhydrat, mit etwas Bzl. auf dem Wasserbade, führt ausschließlich zur 3,5-Dichlor-2-aminobenzoessäure. — *p*-Aminophenol gibt mit Sulfurylchlorid das Chloramin von nebenstehender Konst.



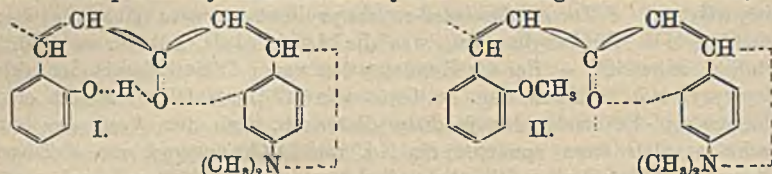
neben etwas Chloranil. — 5-Chlor-2-aminobenzoessäure, C₇H₅O₂NCl. Beim Eintragen fein gepulverter Anthranilsäure in Sulfurylchlorid in Ä., durch Kältemischung gekühlt. Nach dem Eindunsten im Vakuum mit W. versetzt, Nd. abgesaugt, mit 8%ig. HCl digeriert, wobei 2,5-Dichloranthranilsäure ungel. bleibt. Filtriert mit NaOH bis zur beginnenden Fällung, dann mit konz. Na-Acetatlg. versetzt. Aus h. A. mit W. feine Nadeln, F. 204° (korr.) unter Zers.; sl. in A. und Eg., wl. in Bzl., Ä., W. Wss. Lsg. schwach braun, zeigt starke violette Fluorescenz. Gibt bei 65—70° in HCl diazotiert und Eingießen in CuCl₂-haltige konz. HCl 2,5-Dichlorbenzoesäure; bei 1½-std. Erhitzen auf 210° u. Dest. *p*-Chloranilin. — 1-Oxy-2,3,5,6-tetrachlor-4-dichloraminobenzol, C₆HONCl₆, bei 5-std. Erwärmen von *p*-Aminophenol und Sulfurylchlorid auf 70°. Im Vakuum Sulfurylchlorid abdest. Rückstand mit Ä. behandelt, *p*-Aminophenol ungel. Rückstand der äth. Lsg. weiße Krystalle neben sirupöser, tieferer M., die mit wenig A. entfernt wurde. Etwas Chloranil durch Umkristallisieren aus wenig 50%ig. A. beseitigt. F. 71,5°, ll. in allen organischen Mitteln.

Mit W. fast unzers. destillierbar. Lsg. in Eg. braunrot, trübt sich bei längerem Stehen unter B. eines Nd., der auch bei Verdünnung mit W. zu entstehen scheint. Unl. in W. und verd. HCl, mit NaOH langsam Lsg. unter Violettfärbung, bei schnellem Ansäuern fast unverändert fällbar. Bei längerer Einw. von Lauge neben anderem Abspaltung von Halogen unter B. von Hypochlorit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 217—24. 14/1. 1922. [2/12. 1921.] Jena, I. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Isidor Morris Heilbron und Johannes Sybrandt Buck, *Die Reaktionsfähigkeit von doppeltkonjugierten ungesättigten Ketonen. Teil I. 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon.* 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon erwies sich als fast so reaktionsfähig wie Triphenylmethyl, was die Leichtigkeit, mit der es Additionsprodd. bildet, anbetrifft. — Bei der Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit o-Oxystyrylketon in alkoh. Lsg. bei Ggw. von 10%ig. NaOH setzt sich oft eine kleine Menge p,p'-Tetramethyldiaminodistyrylketon ab, nach dem Verd. der Mutterlauge scheidet sich dann zunächst ein Nd. vom Additionsprod. von 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (F. 143°) und nach weiterem Verd. Krystalle vom F. 200°, die ein Additionsprod. von Oxyketon mit $\frac{1}{2}$ Molekül Salicylaldehyd darstellen, das außerdem Na enthält, und zwar im Verhältnis von 1 Atom auf 1 Molekül Additionsprodd. Die Verb. vom F. 200° zerfällt beim Kochen mit wss. A. in das Oxyketon (F. 154°) und Salicylaldehyd. Krystallisiert man das freie Oxyketon aus Salicylaldehyd, so erhält man tiefrote Prismen (F. unscharf bei 135°), die $\frac{1}{2}$ Molekül Salicylaldehyd enthalten. — Aus einer alkoh. Lsg. der beiden Komponenten (1 : 1), dem wss. Alkali zugesetzt ist, scheidet sich auch die Verb. vom F. 200° aus. — Daß das Na nicht in Salzform vorhanden ist, wird bewiesen durch die B. einer analogen Verb. mit Benzophenon. Ohne Alkali entsteht ein Additionsprod. (zwischen 137 und 143° schmelzend) mit $\frac{1}{2}$ Molekül Benzophenon, während bei Ggw. von Alkali eine Verb. vom F. 197° sich bildet, die auch annähernd 1 Atom Na auf diesen Komplex enthält. — Das p,p'-Tetramethyldiaminodistyrylketon kann nur entstanden sein, nachdem ein Teil des gebildeten o-Oxystyrylketons wieder vollständig gespalten worden ist. Damit steht in Einklang, daß p-Dimethylaminostyrylmethylketon durch k. Alkali in mäßig starker Konz. das symm. p,p'-Tetramethyldiaminodistyrylketon liefert. Ebenso entsteht unter ähnlichen Bedingungen aus o-Oxystyrylmethylketon das 2,2'-Dioxydistyrylketon, das in Form seines wl. Na-Salzes auskrystallisiert. Ferner bildet sich aus o-Oxystyrylmethylketon und Anisaldehyd p,p'-Dimethoxydistyrylketon und aus o-Oxystyrylmethylketon und p-Dimethylaminobenzaldehyd p,p'-Tetramethyldiaminodistyrylketon. Auch aus dem Additionsprod. vom F. 43° (s. o.) wurde sowohl p,p'-Tetramethyldiaminodistyrylketon, wie auch die Additionsverb. vom F. 200° (s. o.) erhalten. — Für das 4'-Dimethylamino-2-Oxydistyrylketon u. die Methoxyverb. stellt Vf. die Formeln (I) und (H) auf; den Grund für die große Reaktionsfähigkeit von (I) sieht Vf. in der inneren Komplexbindung zwischen Keton-O und Hydroxyl.

Experimentelles. 4'-Dimethylamino-2-oxydistyrylketon + p-Dimethylaminobenzaldehyd, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} = \text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$. Eine alkoh. Lsg. von 16 g o-Oxystyrylmethylketon und 22 g p-Dimethylaminobenzaldehyd versetzt man mit 80 ccm 10%ig. NaOH — sie färbt sich sogleich blutrot —, bewahrt sie 2—3 Tage bei Zimmertemp. auf und verd. sie schließlich mit W. auf 4 l. Der sich allmählich abscheidende ziegelrote, flockige Nd. krystallisiert aus absol. A. in derben Prismen, F. 143° unter lebhafter Zers. — Mäßig l. in CH_3OH , A. u. Essigester; wird durch Bzl., Chlf. u. Ä. zers. — Beim Erhitzen mit Bzl. bildet sich ein Additionsprod. mit $\frac{1}{2}$ Molekül Bzl., der selbst durch längeres Erwärmen auf 100° nicht entweicht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren dieses Bzl.-Additionsprod. aus absol. A. wird das Bzl. durch 1 Molekül A. verdrängt. Aus Acetessigester sowie aus Essigester durch Zusatz

von Heptan wird das freie Keton erhalten. — Eine gelbe Modifikation der *p*-Dimethylaminobenzaldehydadditionsverb. kann erhalten werden durch allmähliches Verd. der alkoh. Lsg. der gewöhnlichen roten Verb. mit W. — 4'-Dimethylamino-2-Oxydistyrylketon, $C_{19}H_{19}O_2N$. Man erhitzt das A.-Additionsprod. 4 Stdn. auf 100° oder behandelt das Bzl.-Prod. mit Ä.; im ersteren Fall ist es ein mattkarmesinrotes Pulver, F. 154° unter lebhafter Zers., im ändern ein hellziegelrotes Pulver. Aus Acetessigester winzige, glänzende, scharlachfarbene Krystalle. Während diese Krystalle sich *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in alkoh. Lsg. leicht verbinden, reagiert

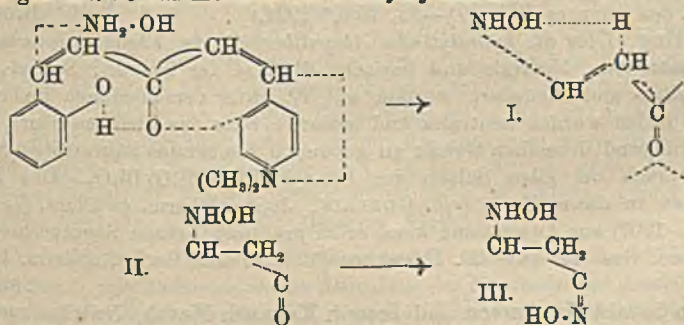


die rötlichschwarze Modifikation nicht. — In konz. H_2SO_4 mit tieferer Farbe l.; beim Erwärmen mit konz. HCl schlägt die rote Lsg. bald in grüngelb um. — Acetylderiv., $C_{21}H_{21}O_2N$. Aus Aceton hellrote Prismen, F. 153°. Besitzt nicht die Eigenschaft, Additionsverb. zu bilden. — *o*-Methoxystyrylmethylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCH_3$. Aus *o*-Oxystyrylketon mit $(CH_3)_2SO_4$ oder aus *o*-Methoxybenzaldehyd und Aceton nach CLAISEN. Hellgelbe Blättchen, F. 50°, Kp.₁₀ 184°. — Oxim, $C_{11}H_{11}O_2N$. F. 127°. — 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 = C_{20}H_{21}O_2N$. In Acetonlsg. mit $(CH_3)_2SO_4$. — Aus absol. A. hellrote Prismen, F. 95–96°. Mäßig l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Mit Polynitro-KW-stoffen Additionsverb. — Die roten Lsgg. in konz. H_2SO_4 oder HCl werden beim Verd. grün. — Eine gelbe Modifikation beim raschen Umkrystallisieren aus h. Essigester, lange hellgelbe Nadeln, F. 95–96°. — Additionsverb. des 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketons. Die Verb. mit festen Substanzen erhält man durch Krystallisation der Komponenten (1:1) aus w. h. A. — Wenn kein F. angegeben, hat das Prod. den F. des freien Ketons. — Additionsprod. mit A., $C_{19}H_{19}O_2N$, C_8H_8O . Große, schwarzrote Aggregate von blättrigen Prismen mit ziegelrotem Strich. — Essigester, $C_{19}H_{19}O_2N$, $\frac{1}{2} C_4H_8O_2$. Stahlschwarze, glänzende, kristallinische M. — Bzl., $C_{10}H_{10}O_2N$, C_6H_6 . Langsam aus verd. Bzl.-Lsg.; fast schwarze, spitze Prismen. — Chlf., $C_{10}H_{10}O_2N$, $CHCl_3$. Rote Form: hellrote Blättchen mit schwach grünem Glanz. Wl. in Chlf. — Blaue Form: Durch rasches Füllen einer Lsg. des Ketons in A. u. Chlf. mit PAe. Kleine indigoblaue Krystalle, die bei 100° oder wenn sie Chlf.-Dämpfen ausgesetzt werden, rot werden. — *m*-Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$. Rötlichviolette Prismen, F. 121–122°. — *s*-Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$. Fast schwarze Nadeln mit kastanienbraunem Strich, F. 180°. — 2,4-Dinitrotoluol, $C_7H_7(NO_2)_2$. Rötlich-violette Prismen, F. 120–121°. — 2,4,6-Trinitrotoluol, $C_7H_5(NO_2)_3$. Weiche, rötlichbraune Aggregate, F. 132°. — *p*-Benzochinon, $C_6H_4O_2$. Kleine, grünschwarze Nadeln mit violettschwarzem Strich; sie erweichen bei 118° u. schmelzen vollständig bei 144–145°. — Essigsäure + Bzl., $2 C_{19}H_{19}O_2N$, $\frac{1}{2} C_6H_6$, $\frac{1}{2} C_2H_4O_2$. Man krystallisiert das Bzl.-Deriv. aus Bzl., der 20% Eg. enthält, um. Glänzende, indigoblaue Prismen. — Phenol, C_6H_5OH . Gemisch der Komponenten aus absol. A. + PAe. Krystallisiert. Große, bläulichschwarze, rhombische Prismen, rot im durchgehenden Licht, mit mattrotem Strich. F. nach der Schnelligkeit des Erhitzens von 120–140°. — Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Smaragdgrüne Prismen mit grünschwarzem Strich. F. 122°. — Fluoren, $C_{15}H_{10}$. Aus A. mit PAe. gefällt. Hellgrüne Krystalle mit violettschwarzem Strich. F. 126°. — Fluoren + CH_3OH , $C_{15}H_{10}$, $\frac{1}{2} C_{18}H_{10}$, CH_3OH . Die Essigesterlsg. der festen

Komponenten wird zu Trockne eingedampft und der Rückstand aus CH_3OH umkrystallisiert. Dunkelrote Prismen, die bei 85° erweichen und bei 127° schm. — *Carbazol*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$. Karmesinrote Krystalle, F. 146° . — *Anisaldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$. Rotschwarze Tafeln mit unscharfem F. $150-154^\circ$. — *Salicylaldehyd*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Kleine, tiefrote Prismen, die bei 100° erweichen und bei 135° schm. — *Salicylaldehyd-Na-Komplex*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NNa}$, $\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Aus A. + PAe. verfilzte, orangefarbene Nadeln, F. 200° ; bei wiederholtem Umkrystallisieren geht der Na-Gehalt zurück, wobei ein Sinken des F. beobachtet wird. — Aus A. ziegelrote Prismen, F. 196° . Unl. in W. — *Benzophenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\frac{1}{2}\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}$. Tiefrote Krystalle mit blauem Reflex, F. $137-143^\circ$. — $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NNa}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus A. und A. + PAe. eine weiche M. verfilzter orangefarbener Nadeln, F. 197° . — Es wurden keine Additionsprodd. erhalten mit Naphthalin, Anthracen u. s-Trinitroanisol, dagegen noch mit l-Pinen, Anilin, Pyridin, β -Naphthylamin und anderen Substanzen. — Additionsprodd. von 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon. Mit: *m*-Dinitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. Kleine, mattrote, prismatische Nadeln, F. 78° . — *s*-Trinitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Purpurrote Nadeln mit Bronzeglanz, F. 148° . (Journ. Chem. Soc. London 119. 1500-15. Okt. [27/7.] 1921. Liverpool, Univ.)

SONN.

Isidor Morris Heilbron und Johannes Sybrandt Buck, *Die Reaktionsfähigkeit von doppeltkonjugierten ungesättigten Ketonen. Teil II. Die Einwirkung von Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin auf 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketon und seinen Methyläther.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1500; vorst. Ref.) Bei der Einw. von $\text{ClH} \cdot \text{H}_2\text{NOH}$ auf 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketon in alkoh. Lsg. in der Kälte bei Ggw. von überschüssigem CaCO_3 entsteht ein labiles Additionsprod. (I). Erhitzt man die Komponenten kurze Zeit in konz. alkal. Lsg., so bildet sich das wahre Hydroxylaminoderiv. (II). Ein Hydroxylaminooxim (III) schließlich kann dargestellt werden durch Einw. (mehrere Tage) von Hydroxylaminacetat in der Kälte. — Die Einw. von Semicarbazid bei Ggw. von Pyridin oder von Semicarbazidacetat führt direkt zum Semicarbazidosemicarbazon. — 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon bildet nur ein einfaches Semicarbazon. — Phenylhydrazin gibt mit beiden Ketonen ein Phenylhydrazon.



Experimentelles. *Additionsprod. von 4'-Dimethylamino-2-oxystyrylketon mit Hydroxylamin*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NH}_2\text{OH} = \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$. Beim Verd. der mit CaCO_3 neutralisierten und filtrierten Lsg. von Keton (Bzl.-Additionsprod.) und $\text{ClH} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$. Hellscharlachfarbene Flocken. H_2NOH schon beim Stehen über konz. H_2SO_4 abgegeben. — *Hydroxylaminoderiv. des Ketons*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus absol. A. fast farblose Nadeln, F. 218° unter Zers. — Zwl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit HCl oder wss. Alkali langsam zers. — *Hydroxylaminoderiv. des Ketoaxims*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_3$.

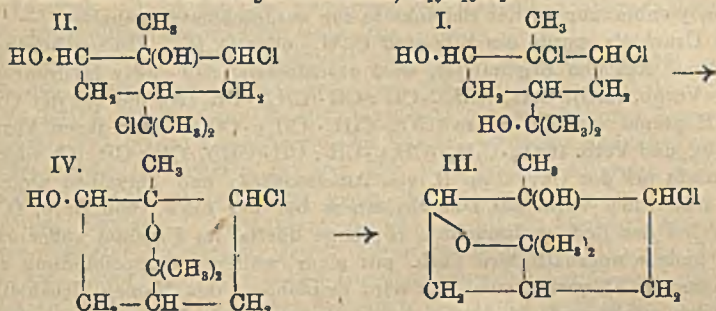
Keton-Chlf. in alkoh. Lsg. mit 3 Molekülen Hydroxylaminacetat 3 Tage aufbewahrt, mit W. verd. Aus A. hellgelbe, seidige Blätter, die sich oberhalb 200° dunkel färben und bei 212° unter Zers. schm. — *Hydroxylaminodriv. von 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketoxim*, $C_{20}H_{22}O_3N_2$. Aus CH_3NH_2 in wenig W. und Methyläther in Pyridin bei Zimmertemp. (4–5 Tage); mit viel W. verd. — Aus A. + Pyridin glänzende Nadeln, F. 214°. — *Semicarbazidderiv. von 4'-Dimethylamino-2-oxdistyrylketonsemicarbazon*, $C_{21}H_{23}O_3N_4$. Aus Chlf.-Additionsprod. in Pyridin u. Semicarbazidchlorhydrat in W. + A. bei gewöhnlicher Temp. (2 Tage). — Aus Anilin + Amylalkohol fast farbloses Pulver, F. 218°. Swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas l. in wss. Pyridin, ll. in b. Anilin. — *Semicarbazon von 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon*, $C_{21}H_{24}O_3N_4$. In alkoh. Lsg. mit Acetat. Aus Chlf. gelbe glänzende Blätter, F. 213°. — *Pyridinadditionsprod. von 4-Dimethylamino-2-oxdistyrylketonphenylhydrazon*, $C_{25}H_{25}ON_3$. Das Chlf.-Prod. in Pyridin und $C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl$ erhitzt man 30 Minuten auf dem Wasserbad. F. 141°. Gelbe, krystallinische M. — *Phenylhydrazon von 4'-Dimethylamino-2-methoxydistyrylketon*, $C_{26}H_{27}ON_3$. Aus A. + Pyridin hellgelbe Büschel des *Pyridinadditionsprod.*, $C_{26}H_{27}ON_3$, C_6H_5N , F. 127°; ll. in Pyridin, nur wl. in A. — Aus A. das freie Phenylhydrazon. Citronengelbe Prismen, F. 154. In verd. Lsg. intensiv grünelbe Fluorescenz. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1515–20. Okt. [27/7.] 1921. Liverpool, Univ.) SONN.

H. Gault und B. Weick, *Über die Fähigkeit der Ketoendoppelbindung zur Addition*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 315; C. 1921. III. 1354.) *α -Acetoxyzimtsäureäthylester*, $C_8H_8 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus β -Phenylbrenztraubensäureester und Acetanhydrid. Krystalle aus A., F. 33–34°. — *α -Benzoyloxymzimtsäureäthylester*, $C_8H_8 \cdot CH : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem β -Ester, Benzoylchlorid und NaOH. Krystalle aus A., F. 87°. — Beide Ester geben mit alkoh. $FeCl_3$ keine Färbung, verhalten sich nicht wie Ketone und regenerieren mit Alkalien Phenylbrenztraubensäure. $KMnO_4$ oxydiert sofort zu Benzoesäure. Mit Brom konnten nur Substitutionsprodd., in keinem Falle Additionsprodd. erhalten werden. Halogenwasserstoffsäuren und NH_3 wirken bei Zimmertemp. nicht ein. Mit alkoh. NH_3 bei 100° erfolgt völlige Spaltung unter B. von Oxamid. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 391–93. 16/8.* 1921.) RICHTER.

A. Perling, *Über die hydrolytische Abspaltbarkeit von Phenolcarbonsäuren aus ihren Wismutsalzen*. Neutrale und basische Bi-Salze der *Benzoë*-, *Salicyl*-, *Protocatechu*-, *Gallus*- und *Zimtsäure* wurden mit W. unter verschiedenen Bedingungen behandelt. Dabei wurden neutrales und basisches Salz der gleichen Säure schließlich auf annähernd denselben Gehalt an gebunden bleibenden Säureresten gebracht. Dieser entsprach bei allen Salzen der Formel $(RCOOBiO)_2Bi_2O_3$. Das basische Benzoat, das in dieser Form (vgl. GODFRIN, Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 385; C. 1910. II. 1907) zur Anwendung kam, erlitt praktisch keinen Säureverlust. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 31. 433–38. Dezember [17/8.] 1921. Berlin, Pharm. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

George Gerald Henderson und Joseph Kenneth Marsh, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XX. *Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Pinen*. (XIX. vgl. HENDERSON und SMEATON, Journ. Chem. Soc. London 117. 144; C. 1920. I. 892.) Bei der Einw. einer sehr verd. wss. Lsg. von $HOCl$ auf *Pinen* entstanden 2 Rohprodd., von denen eines in W. l., das andere unl. ist. Das l. Prod. war ein Gemisch von drei krystallinen Dichlorhydrinen (F. 139–140°; F. 124–126°; F. 155°) und etwas öliger Substanz. Das Dichlorhydrin vom F. 139–140° erwies sich als *Sobreroldichlorid* oder *cis-1,2-Dichlormenthan-6,8-diol* (I), das vom F. 124–126° als *2,8-Dichlormenthan-1,6-diol* (II). Das dritte Dichlorhydrin (F. 155°) wurde nur in sehr geringer Menge isoliert; es ist opt.-akt. ($[\alpha]_D^{25} = -59,5^\circ$) und vielleicht ein

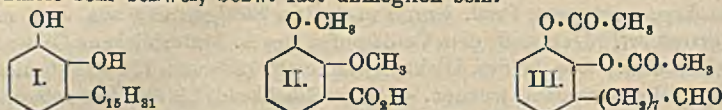
Deriv. vom β -Pinen. — Das Dichlorhydrin vom F. 139° gibt bei der Behandlung mit 2 Molekülen wss. KOH *Pinoloxyd* u. *i-Pinolglykol-2-chlorhydrin* (III.). Schüttelt man das Dichlorhydrin mit 1 Molekül von sehr verd. wss. KOH, so bildet sich ein krystallinisches Chlorhydrin vom F. 70—71°, dem Vff. Formel IV. geben und das sie als Zwischenprod. bei der Umwandlung von II. in III. ansehen. — Das in W. unl. Prod. (s. o.) ergab bei fraktionierter Dest. unter vermindertem Druck unverändertes Pinen und etwas *Tricyclendichlorid*, $C_{10}H_{16}Cl_2$.



Experimentelles. Das bei der wiederholten Behandlung des Pinen mit HOCl in Lsg. gegangene Prod. wurde nach dem Sättigen der wss. Lsg. mit NaCl mit Ä. extrahiert. Das nach dem Verdampfen des Ä. hinterbliebene Öl wurde zum größten Teil fest. Die beiden Dichlorhydrine (F. 139° und 124—126°) ließen sich durch Krystallisation aus Ä. trennen. — *Sobreroldichlorid* (1,2-Dichlormenthan-6,8-diol) $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ (I.). Aus Ä. in kleinen Prismen, F. 139—140°. Dest. unter vermindertem Druck mit nur geringer Zers. Wl. in k. Ä., fast unl. in PAe., sl. in A.; in h. W. etwas l. unter Zers. — *Nitrobenzoat*, in Pyridinlsg. Swl. in A.; aus Aceton + W. krystallinisches Pulver, F. 175°. — 2,8-Dichlormenthan-1,6-diol (II.). Seidige Nadeln, die Löslichkeit in W., A. und PAe. ist die gleiche wie bei (I.); leichter l. in A. $\alpha]_{D_g} = -28,2^\circ$. — *Pinolglykol-2-chlorhydrin*. Aus PAe. derbe Prismen, F. 104 bis 105°, ll. in Ä., A. u. Aceton, ziemlich ll. in W. — *Chlorhydrin* vom F. 70 bis 71°, $C_{10}H_{17}OCl$ (IV.). Aus h. PAe. Büschel feiner Nadeln; sl. in anderen organischen Lösungsmitteln; etwas auch in W. l. — *p-Nitrobenzoat*. In Pyridinlsg. Aus A. kleine Krystalle, F. 125°; sl. in Aceton, wl. in A. Geht in Berührung mit verd. Alkali sehr leicht in *i-Pinolglykolchlorhydrin* vom F. 104° über. — Das Dichlorhydrin vom F. 124° ergab bei der Behandlung mit 1 Molekül KOH aktives *Pinolglykol-2-chlorhydrin* (F. 131°) zusammen mit der inaktiven Form (F. 104°) und eine Spur Pinoloxyd. — *Tricyclendichlorid*, $C_{10}H_{16}Cl_2$. Aus Ä. große Tafeln, F. 176°; aus CH_3OH Blättchen, F. 169—172°; fast unl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1492—1500. Okt. [2/8.] 1921. Glasgow, Univ.) SONN.

Riko Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks*. VIII. Mitteilung. *Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols und Beweisführung, daß das Urushiol eine Mischung ist.* (VII. Mitt. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1907; C. 1920. III. 890.) Zur Best. der Stellung der Doppelbindungen in der Seitenkette des Urushiols dienten Oxydationsverss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3664; C. 1909. II. 1879.) Bei der Einw. von O_3 auf Diacetylurushiol fand sich unter den Zersetzungsprod. des rohen Ozonids Diacetylhydrourushiol. Daraus geht hervor, daß Urushiol keine einheitliche Verb. ist, sondern daß es von Natur aus Hydrourushiol (bis zu ca. 10%) enthält. — Dies bestätigte die Einw. von O_3 auf den Monoacetylurushiolmonomethyläther, wobei Monoacetylhydrourushiolmonomethyläther isoliert wurde. Bei der Rk. wurde ferner die ω -(Oxy-2-methoxy-3-phenyl)-*n*-caprylsäure, $(HO)^2 \cdot (CH_2O)^3 \cdot C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$, als Spaltprod. gewonnen. — Urushiol dimethyläther gab mit $KMnO_4$

neben Hydrourushioldimethyläther Veratrol-o-carbonsäure (II.), wodurch die Konst. des Hydrourushiols (I.) einwandfrei gestützt wird. Außerdem war Ameisensäure nachweisbar, die auch beim Ozonisieren des Ä. sich bildete. Statt daneben aufgefundenem Acetaldehyd wurde bei der Einw. von O_3 auf möglichst reinen Urushioldimethyläther geringe Mengen *Formaldehyd* u. ganz wenig CO_2 neben *Ameisensäure* nachgewiesen. — Urushioldimethyläther addiert ca. 4 Atome Br leicht, daneben scheint ein kleiner Teil substituierend zu wirken; danach wird die Ggw. einer Acetylenbindung in der Seitenkette für ausgeschlossen gehalten. — Im Verlauf des Urushiols wurde ein KW-stoff $C_{15}H_{28}$ oder $C_{15}H_{26}$, Urusen benannt, aufgefunden. — Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß außer Hydrourushiol (A) auch die Verb. $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ (B), die bei der Oxydation B. von Heptenal und der Säure $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ oder ihren Verwandten verursacht, und Verb. $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH : CH_2$ (C) vorkommen; (C) veranlaßt bei der Oxydation B. von Ameisensäure und derselben aromatischen Verb. Nach dem Verh. des Dimethyläthers bei der Einw. von Br u. O_3 , sowie nach der bei der Red. verbrauchten H-Menge dürfte im Urushiol außer oder statt (C) eine andere ungesättigtere Verb. mit einer weiteren Doppelbindung zwischen zwei solchen in (C) vorkommen. Es wird empfohlen, den Namen Urushiol für die ursprünglich vorliegende Mischung beizubehalten, eine Trennung in die Komponenten dürfte sehr schwer, bezw. fast unmöglich sein.



Einw. von Ozon auf Diacetylurushiol (mit Yoshihide Tahara), aus durch Dest. im Hochvakuum gereinigtem rohen Diacetylderiv., $Kp_{0.3}$ 212—220°, in Chlf. beim Zuleiten von O_3 mit 5% O_3 -Gehalt. Sirupöser Rückstand in wenig Ä. mit PAe. gefällt. Ozonid mit Wasserdampf zers. Damit flüchtig: *Acetaldehyd*, *Önanthol* u. *Önanthensäure* (n-Heptansäure) über das aus PAe. bei 62° schm. Anilid identifiziert. Rückstand bei der Wasserdampfdest. zeigte starke Aldehydrk., ausgeäthert, äth. Lsg. mit $NaHCO_3$ -Lsg. geschüttelt. Rückstand der äth. Lsg. Öl, setzte beim Stehen in A. mit W. bis zur Trübung versetzt Krystalle ab, identisch mit *Diacetylhydrourushiol*. Dem Öl wird die Konst. III. eines ω -[2,3-Bis-(acetyloxy)phenyl]-n-caprylaldehyds zugeschrieben. Kp_1 205—207° der Hauptmenge, $C_{18}H_{34}O_5$, schwach gefärbt, in A. mit Alkali Schwarzfärbung, mit $FeCl_3$ sehr schwache Färbung; gab mit $KMnO_4$ in Aceton nicht krystallisierende Säure, die verschiedene Farbenkk. des Urushiols zeigte. Bei Weiteroxydation mit $KMnO_4$ B. von *Azelainsäure*. Aus der $NaHCO_3$ -Lsg. beim Ausziehen der äth. Lsg. beim Ansäuern braun gefärbtes, dickes Öl, gab Aldehydrk.; nach seinem Verh. gegen $FeCl_3$ und Alkali zur acetylierten Brenzcatechgruppe gehörig; gab mit $KMnO_4$ in Aceton Azelainsäure.

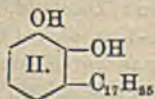
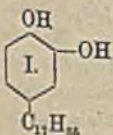
Einw. von Ozon auf Methylacetylurushiol (mit Gitaro Takayama). Letzteres aus Urushiolmonomethyläther mit Essigsäureanhydrid. Bräunlich gefärbte, dicke Fl., ll. in Ä., A., Chlf. und PAe. — *Ozonid*, Darst. wie vorher, aus Ä. mit PAe. gefällt, Analysenwerte dem Diozonid, $C_{24}H_{36}O_8$, nahekommend. Beim Zers. mit Wasserdampf damit flüchtig: *Önanthol*, *Önanthensäure*, kein Acetaldehyd. Rückstand in Ä. aufgenommen, mit $NaHCO_3$ -Lsg. geschüttelt. Rückstand der äth. Lsg. bräunlich gelbes, etwas fluorezierendes Öl mit Aldehydrk. Bei der Dest. im Vakuum 3 Fraktionen, $Kp_{0.3}$ 170—190°, 190—210°, 210—224°. Zus. der mittleren $C_{17}H_{24}O_4$ als ω -[2-(Acetyloxy)-3-methoxyphenyl]-n-caprylaldehyd, $(CH_3O) \cdot (CH_2) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO$, angesprochen, gab in Aceton mit $KMnO_4$ in Ggw. von Eg. eine neutrale Verb. und eine Säure, die in Ä. unter N mit NaOH geschüttelt die ω -(2-Oxy-3-methoxyphenyl)-n-caprylsäure, $C_{15}H_{22}O_4 \cdot (CH_3O) \cdot (HO) \cdot C_6H_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot OH$, lieferte;

auch beim Aufarbeiten der beim Ausziehen der äth. Lsg. erhaltenen NaHCO_3 -Lsg. gewonnen. Nicht krystallisierte Säure beim Ansäuern, wie vorher unter N verseift, dann mit CH_3OH und H_2SO_4 verestert. Ester in A. durch Zusatz von Pb-Acetat und Neutralisieren mit NH_3 von ausfallenden Verunreinigungen befreit, mit W. versetzt, ausgeäthert. Hauptteil $\text{Kp}_{-0,8}$ 170—180°, in H-Atmosphäre mit 2-n. NaOH verseift, angesäuert, ausgeäthert. Aus PAe. Nadeln, F. 49—50°. Unl. in W., l. in A., Ä., Aceton, Eg., Chlf., Bzl., Essigester. In A. mit FeCl_2 grünlichblaue, lange dauernde Färbung. — In den bei Reinigung des Ozonids erhaltenen Legg. war Acetylhydrourushiolmonomethyläther enthalten.

Oxydation des Urushioldimethyläthers mit KMnO_4 (mit Watanabe) (vgl. die Oxydation mit Ozon, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3664; C. 1909. II. 1879) als Emulsion in NaOH in Ggw. von Palmitinsäure erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 60°. MnO_2 und Filtrat ausgeäthert. Im Extrakt *Önanthol* und *Hydrourushioldimethyläther*. Beim Eindampfen der wss. Lsg. Salzgemisch, mit verd. H_2SO_4 zers. Starke Entw. von CO_2 , Abscheidung einer öligen Säure. An in W. l. Säuren wurden isoliert: *Oxalsäure*, *Adipinsäure*, *Korksäure*, mit W. flüchtig: *Ameisensäure* und andere flüchtige Fettsäuren, ferner *Veratrol-o-carbonsäure* (II.), F. 121—122°. Die in W. unl., ölige Säure war ω -(2,3-Dimethoxyphenyl)-*n*-caprylsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2^{2,3}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$, durch Verseifen des mit A. und konz. H_2SO_4 hergestellten Äthylesters, $\text{Kp}_{-0,2-0,3}$ 173—193°, gereinigt. — Über *Urusen* (mit Takayama), $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$, beim Fraktionieren von Urushiolmonomethyl- und -dimethyläther. $\text{Kp}_{-0,4-0,8}$ 70—120°, Kp_{-15} 90—137°. Fraktion Kp_{-15} 130—137° analysiert. Absorbiert reichlich Br; riecht eigentümlich, an frische Lackwaren erinnernd. Wahrscheinlich ist Präexistenz der Verb. im Urushiol, jedoch auch spätere B. durch Zers. bei der Dest. nicht ganz ausgeschlossen. — *Br-Addition des Urushioldimethyläthers* (mit Okazaki) erfolgt sehr leicht in CS_2 unter Kühlung. Dickes Öl, nicht ohne Zers. destillierbar. Zus. $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Br}_4$, wahrscheinlich nur zufällig, da das Prod. nicht einheitlich war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 172—91. 14/1. 1922. [14/11. 1921.])

BENARY.

Riko Majima, *Über den Hauptbestandteil des Japanlacks*. IX. Mitteilung. *Chemische Untersuchung der verschiedenen natürlichen Lackarten, die dem Japanlack nahe verwandt sind*. (VIII. Mitt. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 172; vorst. Ref.) Das im schwarzen *Thitsi* (ROSENTHAL, Farben-Ztg. 19. 1573; C. 1914. I. 1979) enthaltene schwarzbraune Öl, *Thitsiol* benannt, gab bei der katalytischen Red. Hydrothitsiol, dessen Konst. (I) als 3,4-Dioxy-1-*n*-heptadecylbenzol durch Synthese sichergestellt wurde. Sie zeigte die der Reihe des Isohydrourushiol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1596; C. 1915. II. 1138) angehörenden Rkk. Aus der verhältnismäßig geringen Ausbeute an Reduktionsprod. und bei der Einw. von O_3 an Ozonid ist zu schließen, daß Thitsiol noch eine größere Menge einer gesättigten Verb. enthält. Damit erklärt sich die schlechtere Brauchbarkeit des Burmalackes als Firnis. — *Laccol* (vgl. BERTRAND, C. r. d. l'Acad. des sciences 118. 1215; C. 94. II. 99) gab bei der Red. ein Hydrolaccol, dem die Konst. II. eines 2,3-Dioxy-1-*n*-heptadecylbenzols zuerteilt werden muß.



Indochinalack (mit Chozo Chiba). *Laccol*, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_2$, Lack mit A. ausgezogen, nach Verdampfen Rückstand mit gesättigter

wss. NaCl Lsg. geschüttelt, dann in PAe. gel. Rückstand der PAe.-Lsg. ist eine dicke Fl. von ähnlichem Aussehen u. Rkk., wie Urushiol, nur etwas heller braun. *Laccase* ist im A. als unl. Teil enthalten, durch Schütteln mit W. und Fällen der wss. Lsg. mit A. isolierbar. — *Laccoldimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$, aus Laccol mit Na-Alkoholat und CH_3J in H-Atmosphäre auf dem Wasserbade. $\text{Kp}_{-0,25}$ 206

bis 208°, D.²⁰₄ 0,9254. — *Hydrolaccol*, C₂₈H₄₀O₂, aus Laccol in Ä. mit H in Ggw. von Pt-Schwarz. Kp._{0,05} 200—220°. Aus Xylol, mit PAe. gewaschen, dann aus PAe. F. 63—64°, Bk. mit FeCl₃ und Alkali wie mit Hydrourushiol. Gab bei der Oxydation mit KMnO₄ in Aceton unter vorübergehender B. eines schwarzen Nd. *Stearinsäure*, womit die Struktur der Seitenkette feststeht. — *Hydrolaccoldimethyläther*, C₂₈H₄₄O₂, aus Laccoldimethyläther in Ä. mit H und Platinschwarz. Aus A. flache, lange Prismen, F. 43—44°. — *5-Nitrohydrolaccoldimethyläther*, C₂₈H₄₃NO₅, beim Erwärmen von Hydrolaccoldimethyläther in Eg. mit HNO₃. Aus A. F. 75 bis 76°. — *5,6-Dinitrohydrolaccoldimethyläther*, C₂₈H₄₂N₂O₆, bei kurzem Erwärmen der vorigen Verb. mit HNO₃ (1,48). Aus A. F. 86—87°.

Laccoldimethylätherozonid (mit Yoshihiro Kudo), mit 7%ig. O₃ in Chlf. bei —10° in 3½ Stdn. Dicker, sirupöser Rückstand durch Lösen in Ä. und Fällen mit PAe. gereinigt. C-Gehalt kommt dem des *Monozonids*, C₂₈H₄₀O₅, nahe. Gab mit W. 1 Stde. auf dem Wasserbade, dann mit Wasserdampf dest.: Önanthol, Ameisensäure, Oxalsäure, Nonan-*ω,ω'*-dicarbonsäure (WALKER u. LUMSDEN, Journ. Chem. Soc. London 79. 1194; C. 1901. II. 1046) aus W., dann Chlf., F. 109—111°. Beim Verestern der Säure dickes Öl, Kp._{0,2} 150—180°. Mit W. nicht flüchtig, ist ein in Ä. lösliches dickes Öl mit Na₂CO₃-Lsg. gewaschen, mit Aldehydrkk., fraktioniert Kp._{0,35—37} 147—270°. Fraktion 170—174° analysiert, danach Zus. (CH₂O)₂C₆H₅(CH₂)₂CHO. Im PAe. bei Reinigung des Ozonids war *Hydrolaccoldimethyläther* enthalten.

Burmalack (mit Chozo Chiba). *Thitsiol*, C₂₃O₃₅O₂, aus schwarzem *Thitsi* beim Ausziehen mit A. und Verdampfen dunkelbraunes, dickes Öl. Mit NaCl-Lsg., dann allmählich mit viel PAe. versetzt. Lsg. filtriert, PAe. abdestilliert. Verb. gegen FeCl₃ und Alkali ähnlich wie Urushiol. Aus dem in A. Unl. ist *Laccase* isolierbar. — *Thitsioldimethyläther*, C₂₃H₄₀O₂, Methylierung wie beim Laccol. Kp._{0,3} 204—205°. schwach gelblich gefärbtes dickes Öl, D. 0,96390. — *Hydrothitsiol*, C₂₃H₄₀O₂ (I.) durch katalytische Red. von Thitsiol in Ä., wie üblich. Kp._{1,9} 216—230°. Aus Xylol, dann PAe., F. 94—96°. In A. mit FeCl₃ grüne Färbung, mit KOH erst blau, dann rot. — *Hydrothitsioldimethyläther*, C₂₈H₄₄O₂, durch katalytische Red. von Thitsioldimethyläther, in Ä. Aus A. flache Blättchen, F. 56—57°, mit HBr entmethylierbar. — *6-Nitrohydrothitsioldimethyläther*, C₂₈H₄₃O₄N, mit HNO₃ in Eg. Aus A. schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 75—76°. Beim Erwärmen mit konz. HNO₃-Zers. — Zur Synthese von I. wurde Palmitinsäureester nach BOUVEAULT mit Na u. A. zum Cetylalkohol reduziert, dieser über Cetyljodid u. -cyanid in Margarinsäure (F. 59,5—61°) verwandelt. — *Hexadecylbrenzcatechylketon*, (HO)₂C₆H₅CO·C₁₆H₃₃, beim Erwärmen gleicher Mengen Margarinsäure und Brenzcatechin mit SnCl₄, aus Xylol und Lg. F. 100—103°, gab bei Red. nach CLEMMENSEN Hydrothitsiol. — Braune und rote Arten des *Thitsi* enthielten weit geringere Mengen in A. l. Substanz, wie schwarzer. Bei Methylierung u. Red. nur geringe Menge sehr unreiner Krystalle.

Thitsioldimethylätherozonid (mit Yoshihiro Kudo), Ausbeute nur sehr gering. Aus Ä. mit PAe. gefällt. Zus. entspricht annähernd *Diozonid*, C₂₂H₄₀O₈. Beim Zers. nur Oxalsäure nachgewiesen. Aus der Ä.-PAe.-Lsg. dickes Öl, Kp._{0,5} 200 bis 240°. — Ein *Siamlack*, der zur Unters. gelangte, war unrein und schien ein Gemisch von Indochina- und Burmalack zu sein. — *Formosalack* aus *Semecarpus vernicifera*, mit schwarzer fester Haut überdeckte grauweiße Fl., enthielt als Hauptbestandteil *Laccol*, ebenso *Tsutaourushilack* aus *Rhus ambigua* Lav. oder *Rhus orientalis* Schn. (mit Chozo Chiba). — *Chinalack* (aus *Rhus vernicifera*?) enthielt wie Japanlack hauptsächlich *Urushiol*. — Die Giftigkeit der natürlichen Lackarten beruht nach Verss. von Toyama auf der Wrkg. von *Urushiol* etc., die die Lackkrankheit verursachen. Schon 0,001 mg reines *Urushiol* rief auf der Haut Entzündungen hervor. Die Stärke der Giftigkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Urushiol, Hydrourushiol, Urushioldimethyläther, Hydrourushiol dimethyläther. Letzterer ist beim Menschen ganz unschädlich. Die Giftigkeit des Urushiols wird auf das Zusammenwirken der beiden benachbarten Hydroxyle mit dem ungesättigten Alkylradikal zurückgeführt. Die Wrkg. der Hydroxylgruppe ist größer als die des ungesättigten Alkyls. In der Brenzcatechinreihe nimmt die Giftigkeit in folgender Reihenfolge zu: Brenzcatechin (fast unschädlich), Homo- und Isohomobrenzcatechin, 2,3-Dioxy- und 3,4-Dioxy-1-propylbenzol, 3,4-Dioxytetradecylbenzol. Letzteres ist beinahe ebenso wirksam wie Hydrourushiol. Laccol und Thitsiol sind beide etwa gleich stark giftig, aber schwächer als Urushiol. Der Unterschied beruht vielleicht in der verschiedenen Größe der Seitenkette. Analoge Beziehungen zwischen physiologischer Wrkg. u. Konst. bestehen auch sonst (vgl. z. B. E. K. NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2129; C. 1920. I. 557). Es wird vermutet, daß die heftige Wrkg. von *Rhus toxicodendron* und anderen verwandten Pflanzen (ACREE u. SYME, Amer. Chem. Journ. 36. 301; C. 1906. II. 1441; MC NAIR, Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1417; C. 1917. I. 588) auf Ggw. höherer mehrwertiger Phenole beruht, die mit Laccol etc. identisch oder zum mindesten nahe verwandt sind. — Als Gegenmittel wird Abreiben der Haut mit einem Gemisch von KOH, A., Glycerin u. W. empfohlen, bei bereits begonnener Entzündung Pb-Acetat in A. oder W. als k. nasser Umschlag. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 191—214. 14/1. 1922. [14/11. 1921.]) BEN.

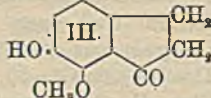
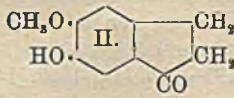
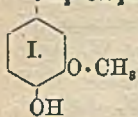
Ossian Aschan, *Über die Kolophensäuren. Antwort an Hrn. W. Fahrion, sowie Ergänzung.* Entgegen der Ansicht von FAHRION (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1914; C. 1921. III. 1159) betont Vf., daß er keine Veranlassung hat, die Bezeichnung „Oxyabietinsäuren“ für die seinerseits isolierten *Kolophensäuren* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 867; C. 1921. III. 164) anzunehmen. — Da die Pinabietinsäure nur eine Doppelbindung und einen Cyclopropanring enthält, wäre die Bezeichnung „Oxyabietinsäuren“ für die *Kolophensäuren* auch aus diesem Grunde wenig zutreffend. Daß die letzteren substantiell bzw. genetisch mit den von FAHRION erhaltenen Prodd., für die nach Vf. die Bezeichnung „oxydiertes Kolphonium“ viel richtiger wäre, identisch sind, ist nach Vf. ausgeschlossen. — In einem Nachtrag weist Vf. darauf hin, daß die *Kolophensäuren* anscheinend ein vorzügliches Material für die Bereitung von Lacken darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1—3. 14/1. [26/10. 1920.] 1921. Helsingfors, Univ.) SONN.

I.-L. Kondakow, *Die Synthesen des Kautschuks.* Fortsetzung. (Vgl. Caoutchouc et Guttapercha 18. 10980; C. 1921. III. 1420.) Vf. bespricht weiter die Arbeiten von ASCHAN und ihre besonderen Beziehungen zu denen von ihm, OSTROMYSS-LENSKI und anderen. Es folgt die Besprechung einiger Patente zur Herst. von Isopren u. dgl. aus kostbaren Stoffen, Verff., die für die Praxis weniger Bedeutung haben, sowie allgemeine Betrachtungen über die vorhandenen Rohstoffe zur Herst. der Grundstoffe für die Synthese des Kautschuks. (Caoutchouc et Guttapercha 18. 11097—11100. 15/11. 1921. 19. 11169—71. 15/1. 1922.) FONROBERT.

F. Kehrman und G. Roy, *Über das blaue Oxydationsprodukt des Diphenylamins.* Es werden einige ergänzende Verss. über die Oxydation des Diphenylamins in konz. H_2SO_4 durch HNO_3 angeführt, bei der sich das violettblaue Imoniumsals des *N,N'*-Diphenylbenzidins bildet (vgl. KEHRMANN u. MICEWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641; C. 1912. II. 1538; WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3296; C. 1913. II. 2117). Diphenylamin in 60%ig. H_2SO_4 gibt mit KNO_3 eine intensiv blaue Lsg., beim Eingießen in W. unter Eiskühlung fast klare blaue Lsg., mit Zn-Staub Entfärbung, grüne Flocken des Chinhydronsalzes von *N,N'*-Diphenylbenzidin: dieses gibt in Eg. mit Zn-Staub und etwas HCl beim Erwärmen bräunliche Lsg., auf Zugabe von W. hellgraue Flocken von *N,N'*-Diphenylbenzidin. B. des letzteren auch in konz. H_2SO_4 analog, ebenso mit MnO_2 . Nitrose Gase müssen vor Zugabe von W. durch Zuleiten von Luft entfernt werden, da die salpetrige Säure, in konz.

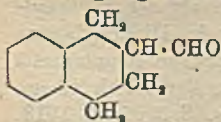
H_2SO_4 als Nitrosylsulfat enthalten, durch Zusatz von W. frei wird und nun, wie ein Vers. bestätigte, reduzierende, zum Teil nitrosierende Wrkg. ausübt. Oxydiert man Diphenylamin in 80%ig. H_2SO_4 mit MnO_2 , fügt $NaNO_2$ und dann Eis dazu, so wird die blaue Lsg. unter B. von Flocken entfärbt, die mit Bzl. orangefarbene Krystalle, jedenfalls nitrosiertes Diphenylbenzidin geben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 156—58. 14/1. 1922. [2/12. 1921.] Lausanne, Organ. Lab. der Univ.) BENARY.

Fritz von Konek, *Beiträge zur Kenntnis der Hydrindone. I. Fritz von Konek und Nikolaus Szamák, Über das Hydrindon der Vanillinreihe.* Die Frage, ob gesättigte Phenolcarbonsäuren, die noch einen zweiten Kernsubstituenten enthalten, zu Oxyhydrindonen kondensierbar sind, wurde an der *Hydroferulasäure* (I.) geprüft. Dabei war Ringschluß unter B. von (II.) oder (III.) möglich. Die Best. der Konst. des erhaltenen Indons durch Oxydation zu einer substituierten Phthalsäure gelang nicht; dagegen ergab sich diese gemäß (II.) beim Methylieren; denn das Prod. war identisch mit 5,6-Dimethoxyhydrindon-1 (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 91. 1083; C. 1907. II. 600) und gab bei der Oxydation *m-Hemipinsäure* (IV.). —



Hydroferulasäure (I.) (Darst. nach TIEMANN und NAGAI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 650), meist ölig, kristallisiert aus Bzl.-Lg. leicht. — *Hydrindon*, $C_{10}H_{10}O_3$ (II.), beim Lösen von (I.) in H_2SO_4 bei 140° . Lsg. sofort auf Eis gegossen, dunkelviolette Lsg. und bläulichgrauer, flockiger Nd., aus W. mit Tierkohle Nadeln, F. $193-194^\circ$, wl. in W., A., Ä., Lg., leichter in Chlf. u. Bzl. NaOH löst gelb. — Die Kondensation gelingt nicht mit P_2O_5 in Toluol oder Bzl. — *Phenylhydraron*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$, mit Phenylhydrazin, HCl u. Na-Acetat auf dem Wasserbade. Schwach gelbliche Nadeln, F. $205-210^\circ$ unter Zers. und Schwärzung, unl. in W. — *5,6-Dimethoxyhydrindon-1*, aus (II.) mit Dimethylsulfat nur in Ggw. von überschüssiger Lauge. Nadeln, F. $116-117^\circ$ aus Toluol-Lg. (PERKIN 115°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 102—9. 14/1. 1922. [19/11. 1921.] Budapest, I. und III. Chem. Inst. d. Univ.) BENARY.

Hugo Weil und Hermann Ostermeier, *Über die Reduktion von Naphthalin- und Naphtholcarbonsäuren.* (Vgl. WEIL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4147; C. 1909. I. 165.) α -Naphthoesäure gibt bei der Red. mit Na-Amalgam in borsaurer Lsg. bei Ggw. von Na-Sulfit und neutralem Sulfit nur Spuren einer Substanz von Aldehydcharakter, β -Naphthoesäure 25% der Säure an β -Naphthalinaldehyd, F. $60,5-61^\circ$. — *Phenylhydraron*, $C_{17}H_{14}N_2$. Aus A. weiße Blättchen, die sich an der Luft rosa färben. F. $217-218^\circ$. — *1-Naphthol-2-carbonsäurealdehyd*, $C_{11}H_{10}O_2$. Ausbeute 57%. Aus A. gelbgrüne Krystalle, F. 59° . Oxydiert sich beim Aufbewahren. — *Phenylhydraron*, $C_{17}H_{14}ON_2$. Krystallisiert aus A. Bei der Red. von *2-Naphthol-3-carbonsäure* entsteht in einer Ausbeute von 40% *Tetrahydronaphthalinaldehyd* (vgl. nebenst. Formel). Langes Kochen mit H_2SO_4 zum Zweck der Zerstörung des Sulfits ist zu vermeiden. Kp.₁₂ 122° . — *Hydraron*, $C_{17}H_{13}N_2$.



Krystallisiert aus A., F. 97° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3217—19. 10/12. [2/11.] 1921. München, Chem. Lab. Dr. H. WEIL.) SONN.

Hugo Weil und Walter Heerdt, *Über die Reduktion von Naphtholcarbonsäuren zu Aldehyden.* Red. von 2,3-Naphtholcarbonsäure mit Na-Amalgam in borsaurer Lsg. in Ggw. eines neutral reagierenden Gemisches von Sulfit und Disulfit führt auch bei einer -5° nicht übersteigenden Temp. nur zum Tetrahydronaphthalin-

aldehyd (vgl. WEIL u. OSTERMEIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3217; vorst. Ref.). Der gleiche Aldehyd entsteht bei vorsichtiger Red. von O-Acetyl-2,3-naphtholcarbonsäure, ebenso aus 1-Amino- und 1-Brom-2,3-naphtholcarbonsäure. Umgekehrt wird aus 1,2-Naphtholcarbonsäure auch bei lebhaft durchgeführter Red., bei Temp. von 25°, 40° und 55° stets der 1,2-Naphtholaldehyd erhalten. Dieser entsteht auch aus der O-acetylierten Säure, unter B. von Eg.-4-Amino-1,2-naphtholcarbonsäure wird bei der Red. nur spurenweise angegriffen, wohl deshalb, weil sie aus sodaalkal. Lsg. von Borsäure völlig gefällt wird. 4-Sulfo-1,2-naphtholcarbonsäure gibt unter Abspaltung der Sulfogruppe den nicht sulfurierten Aldehyd. Aus 4-Brom-1,2-naphtholcarbonsäure gelingt die Darst. des bromierten Aldehyds nicht völlig rein, dagegen gibt 4-Chlor-1,2-naphtholcarbonsäure glatt den gechlorten Aldehyd. Die halogen-substituierten Aldehyde bilden mit NH_3 unter Eintritt von 2 Mol. NH_3 auf 2 Mol. Aldehyd u. Austritt von nur 1 Mol. W. zers. Hydramide; dagegen n. Oxime, Phenylhydrazone und SCHIFFSche Basen mit Anilin, o- und p-Toluidin, α -Naphthylamin, Benzidin, o-, m-, p-Phenylendiamin unter Rk. nur einer Aminogruppe. B. von Aldehydinen wurde nicht beobachtet. — *Tetrahydronaphthalin-2-aldehydhydraton* schm. nicht bei 96,5° (WEIL, OSTERMEIER, l. c.), sondern aus A. u. wenig Eg. bei 106,5°. — *1-Amino-2,3-naphtholcarbonsäure* (MÖHLEN u. KRIEBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3090; C. 96. I. 442) erhält man am besten beim Zusammengeben einer diazotierten Sulfanilsäurelsg. und einer sodaalkal. Lsg. von 2,3-Naphtholcarbonsäure, Red. des beim Stehen sich ausscheidenden Farbstoffs in W. mit Zinkstaub u. Eg. bei 50° unter möglichster Vermeidung eines Überschusses. Die Aminosäure wird mit Sodalg. von Zinkstaubresten befreit und sofort mit Eg. ausgefällt. — *O-Acetyl-1,2-naphtholcarbonsäure* (vgl. R. SCHMIDT u. E. BURKARD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2700) beim Kochen der Naphtholcarbonsäure mit Eg. und Essigsäureanhydrid 3 Stdn. Aus Bzl. F. 158°. — *4-Amino-1,2-naphtholcarbonsäure*, Darst. analog, wie oben bei der 1-Amino-2,3-naphtholcarbonsäure, nur ist Aussalzen des Farbstoffs nötig. Zers. bei 230°. Bei seiner Red. mit SnCl_2 (R. NIETZKI u. GUTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1274) scheidet sich nicht die Säure selbst, sondern größtenteils das Chlorhydrat aus. — *4-Brom-1,2-naphtholcarbonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2700). Die Konst. ergibt sich daraus, daß die Säure beim Kuppeln mit Diazoverbb. unter Abspaltung von Br bromfreie Farbstoffe gibt. Liefert bei der Red. mit 3%ig. Na-Amalgam in Ggw. von Disulfid u. Borsäure bei Vermeidung von Temperaturerhöhung etwa 30% von vorwiegend *4-Brom-1,2-naphtholaldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$, enthielt etwas zu wenig Br. Gelbe Krystalle aus h. A., F. 112°, in k. A. fast unl., ll. in Ä. — *4-Chlor-1,2-naphtholcarbonsäure*, beim Chlorieren von 1,2-Naphtholcarbonsäure in Eg., fällt sofort aus, nach 12 Stdn. Stehen abgesaugt, F. 228°. Gab bei der Red. zu 50% *4-Chlor-1,2-naphtholaldehyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, gelbe Krystalle aus h. A., F. 103°, ll. in Ä., Na-Salz aus konz. wss. Lsg., in NaOH gelbe Blättchen. *Kondensationsprodd. des 4-Brom-1,2-naphtholaldehyds*. Mit NH_3 , in Ä. mit trockenem NH_3 , gelber, krystallinischer Körper, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, F. 126°, färbt sich rasch unter Zers. schwarz. *Phenylhydraton*, in Eg. + A. gelbe Blättchen, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Br}$, F. 159°. Mit *Anilin* in A. beim Kochen orangegelbe Nadeln, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONBr}$, F. 161°. Mit o- und p-Toluidin beim Kochen gelbrote Nadelchen, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ONBr}$, F. 188° der o-, F. 171° der p-Verb. Mit *Benzidin* beim Kochen in A. rote Blättchen, $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}$, F. 218°. Mit α -Naphthylamin rote Nadeln, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ONBr}$, F. 196°. Mit o-, m-, p-Phenylendiamin bei kurzem Kochen in A. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Br}$, die Farbe geht vom o- nach dem p-Deriv. von gelb in rot über. F. der o-Verb. 225°, der m-Verb. 201°, der p-Verb. 198°. — *Kondensationsprodd. des 4-Chlor-1,2-naphtholaldehyds*. Mit NH_3 in Ä. gelbe Verb. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, in A. ohne NH_3 -Entw. l., Zers. bei gelindem Erwärmen mit W., Säuren oder Alkalien unter B. von Aldehyd. Mit *Hydroxylamin*, beim Kochen mit NH_2OH , HCl u. NaOH in A. Nadeln,

$C_{11}H_9O_2NCl$, F. 184°. Mit *Hydrazin*, beim Kochen mit einer mit A. versetzten Lsg. von Hydrazinsulfat und Na-Acetat in W. gelbe Nadeln, $C_{23}H_{14}O_2N_2Cl_2$, F. 179°. — *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{13}ON_2Cl$, gelbe Blättchen, F. 153°. Mit *Anilin*, gelbe Nadeln, $C_{17}H_{13}ONCl$, F. 157°. Mit *o-* und *p-Toluidin* orangegelbe kristallinische Verb., $C_{13}H_{11}ONCl$, F. der *o*-Verb. 183°, der *p*-Verb. 164°. Mit α -*Naphthylamin*, rotgelbe Blättchen, $C_{21}H_{14}ONCl$, F. 188°. Mit *Benzidin*, rote Krystalle, $C_{23}H_{17}ON_2Cl$, F. 214°. Mit *o-, m-, p-Phenylendiamin*, gelbe bis rote Krystallblättchen, $C_{17}H_{13}ON_2Cl$, F. 221, 250, 244°. — Durch Kondensation von 1,2 Naphthalaldehyd mit N-Dimethylanilin erhältliche Leukobase gibt bei Oxydation mit PbO_2 einen blauen Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 224—30. 14/1. 1922. [28/11. 1921.] München, Chem. Lab. Dr. H. WEIL.) BENARY.

Frederick M. Rowe, *Die Chemie von Acenaphthen und seinen Derivaten*. Vollständigkeit der Zusammenstellung von HALM und HOLMES (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 822; C. 1921. IV. 1065.) (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 80 bis 81. Jan. 1922. [19/9. 1921.] Manchester [England], Technolog. College.) GRIMME.

G. Schroeter, *Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen*. I. Nach einem geschichtlichen Überblick über die bisherigen Verss. zur Hydrierung des Naphthalins veröffentlicht Vf. seine patentrechtlich (D. R. PP. 299012 u. 299013; C. 1920. IV. 472, 473. D. R. PP. 324861—324863; C. 1921. II. 448) geschützten Verff. zur Darst. von *Tetrahydronaphthalin* („*Tetralin*“) und *Dekahydronaphthalin* („*Dekalin*“). Das Naphthalin wird in geschmolzenem Zustande durch Behandeln mit fein verteilten, leicht schm. Metallen „entgiftet“ und bei Ggw. von Ni-Salzen in Rührautoklaven unter Druck mit H_2 behandelt. Nach Erreichung der Tetrahydrierung verlangsamt sich die H-Aufnahme. Die Hydrierung verläuft exothermisch; Wärmezufuhr ist bisher nur zur Einleitung der Rk. erforderlich. Zur Darst. von Dekalin wird Tetralin mit frischem Katalysator bei 12—15 Atmosphären Druck weiter hydriert.

Versuche. (Gemeinsam mit F. Stahl, H. Haehn und C. Prigge.) *Tetralin*. Kp. 206—208°, D.²⁰ 0,974—0,976, E. —27 bis —30°, Flammpunkt 78°. Bei gewöhnlicher Temp. beständig; die h. Dämpfe werden durch Luft oxydiert. Gutes Lösungsm. für S, Fette, Harze und viele andere organische Substanzen. Reines Tetralin wird aus der Sulfosäure mit überhitztem Wasserdampf erhalten. Kp.₃₅ 100—101°. Kp.₇₅₅ 206,5° (korr.). D.₄²⁰ 0,971, n_D²⁰ = 1,5134. — *Dekalin*. Kp.₇₇₀ 189—191°, D.₄¹⁸ 0,8842, E. —125° (glasig). (LIEBIGS Ann. 426. 1—17. 3/1. Berlin, Tierärztl. Hochsch.) POSNER.

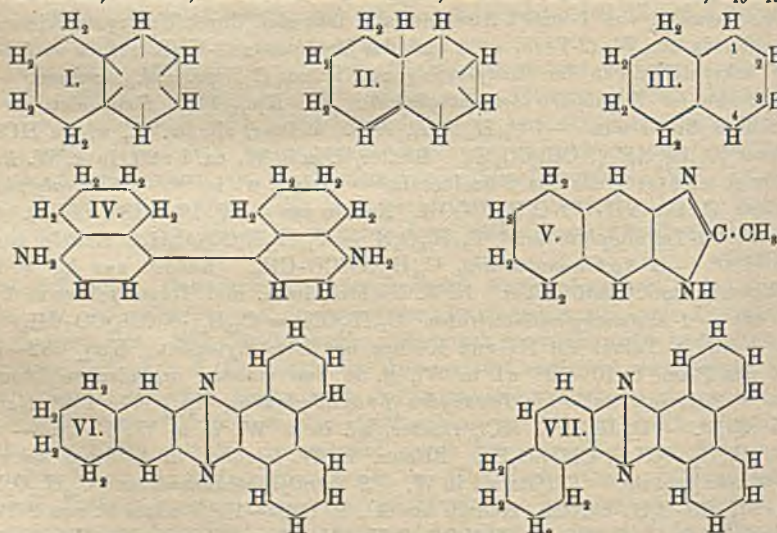
G. Schroeter, *Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungen*. II. Über Nitro- und Aminoderivate des Tetralins. (I. vgl. LIEBIGS Ann. 426. 1; vorst. Ref.) Das *Tetralin* kann, außer nach der n. Formel I auch nach einer tautomeren Formel, z. B. II., reagieren. Dies erklärt vielleicht, daß frühere Verss., es zu nitrieren, Mißerfolg hatten. Die Nitrierung gelangt aber doch unter starker Kühlung mit einer Nitriersäure, die etwas reicher an W. und H_2SO_4 ist, als sonst üblich, oder KNO_3 enthält. Es entsteht durch Nitrierung im aromatischen Kern ein Gemisch von 1- und 2-Nitrotetralin. *1-Nitrotetralin* (bzgl. Zählung vgl. III) läßt sich Azoxy-, Azo- und Hydrazoverb. reduzieren. Letztere gibt durch n. Benzidinumlagerung „*Tetralidin*“ (4,4-Diamino-1,1-ditetralyl), das sich diazotieren und zu substantiven Baumwollfarbstoffen kuppeln läßt.

Versuche. (Mitbearbeitet von E. Kindermann, C. Dietrich, C. Beyschlag, Cl. Fleischhauer, E. Riebensahm und C. Oesterlin.) *1-Nitrotetralin*. Krystalle aus CH_3OH . F. 34°, Kp.₁₃ 157°, D.₄₀⁴⁰ 1,1757. — *2-Nitrotetralin*, farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 31,4°, Kp.₁₃ 169°, D.₄₀⁴⁰ 1,1762. — *1,2-Dinitrotetralin*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Gelbliche hexagonale Platten aus A., F. 102—103°, wl. in k. A. und Ä., zll. in Chlf. und Eg. — *1,3-Dinitrotetralin*. Prismen aus Eg. oder A., F. 95°. Bildet mit der

1,2-Verb. ein Eutektikum vom F. 72°, das durch Krystallisation aus konz. H₂SO₄ zerlegt werden kann. Gibt beim Kochen mit 30% ig. HNO₃ 3,5-Dinitrophthalsäure, C₈H₄O₆N₂, F. 226° (Zers.). — Äthylestersäure, F. 184°. — 1,2,4-Trinitrotetralin, C₁₀H₆O₆N₃. Krystalle aus A. + Eg., F. 94,5—95°. — 1,1-Hydrazotetralin, C₁₀H₈N₂. Aus 1-Nitrotetralin in Bzl. + A. mit Zn-Staub und alkoh. NaOH. Nadeln aus Essigester, F. 181—183°, wl. in A. und Ä., zll. in Bzl. und Eg., luft- und lichtbeständig. Gibt mit KMnO₄ 1,1-Azotetralin, C₁₀H₁₁·N : N·C₁₀H₁₁. Granatrote Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 190—191°, wl. in A., Ä., Eg., ll. in Bzl. — 1,1-Azoxytetralin, C₁₀H₁₁·N₂O·C₁₀H₁₁. Analog der Hydrazoverb. mit schlecht wirksamem Zn-Staub. Strohgelbe Nadeln aus Bzl. F. 184°, wl. in A., Ä., Eg., ll. in Bzl. und Essigester. — Tetralidin (IV.). Aus 1,1-Hydrazotetralin beim Erwärmen mit Aceton und HBr, Krystalle aus Lg., F. 153—154°, wl. in Ä., zll. in den meisten anderen Lösungsmitteln, färbt sich an der Luft braun. — C₃₀H₂₄N₂, 2HCl, swl. auch in sd. W. — C₂₀H₂₄N₂, 2HBr. Krystalle aus HBr. — C₃₀H₂₄N₂, 2H₃PO₄. Nadeln oder Blättchen aus W. — Sulfat, zll. — Das diazotierte Tetralidin gibt mit Naphthionsäure dunkelroten Nd., mit α-Naphtholsulfosäure N. W., H-Säure und Croceinsäure rotbraune Färbungen, mit Salicylsäure braunen, mit Chromotropsäure dunkelbraunen, mit β-Aminonaphtholsulfosäure braunen und mit G-Säure roten Nd. — Als Nebenprod. bei der Darst. des Tetralidins entsteht 1,1'-Diamino 2,2'-ditetralyl. Luftbeständige Nadeln, F. 216°. — C₃₀H₂₄N₂, 2HCl. Krystalle, ll. in W. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen wahrscheinlich Ditetralylenimid. — Aus diazotiertem Tetralidin wurde in üblicher Weise gewonnen: 4,4'-Dihydrazino-1,1'-ditetralyl, NH₂·NH·C₁₀H₁₀·C₁₀H₁₀·NH·NH₂. Die freie Base ist unbeständig. — C₁₀H₂₈N₄, 2HCl. Nd. aus W. mit konz. HCl. — 4,4'-Diäthoxy-1,1'-ditetralyl. C₂₄H₃₀O₂ = C₂H₅O·C₁₀H₁₀·C₁₀H₁₀·OC₂H₅. Nadeln aus verd. A., F. 173°.

Das Gemisch von 1- und 2-Aminotetralin läßt sich durch Umkrystallisieren des Hydrochlorids aus W. (2-Verb. zwl.) und des Methinats (2-Verb. zwl. in w. A.) oder durch Umkrystallisieren der Acetylverb. aus Toluol (1-Verb. zwl.) trennen. — 1-Aminotetralin (ar-Tetrahydro-α-naphthylamin). Öl, Kp₁₁ 146°, färbt sich an der Luft rötlich bis braun. — C₁₀H₁₁NH₂, HCl. Blätter, zll. in W., wl. in HCl. — Methionat (C₁₀H₁₁NH₂)₂, CH₃(SO₃H)₂. Blätter, l. in h. W. ca. 1 : 20, in k. W. 1 : 60, in A. 6mal leichter l. als das 2-Aminosalz. — Sulfat, wl. in W. — 1-Tetralylphthalamidsäure, C₁₀H₁₁·NH·CO·C₆H₄·COOH. Nadeln aus A., F. 182—184° (Zers.). Gibt bei ca. 200° 1-Tetralylphthalimid, C₁₈H₁₅O₂N = C₁₀H₁₁N(CO)₂C₆H₄. Nadeln aus A., F. 148—150°. — 1-Acetaminotetralin, C₁₀H₁₁NHCO·CH₃. Nadeln aus A., F. 156°, im Vakuum unzers. destillierbar. In A. leichter, in Ä. und Toluol schwerer l. als die 2-Verb. — 1-Acetmethylaminotetralin. C₁₈H₁₇ON = C₁₀H₁₁·N(CH₃)CO·CH₃. Aus voriger Verb. in Toluol mit Na und Kochen mit Dimethylsulfat. Kp₁₁ 182—185°, Nadeln aus PAc., F. 70—72°, wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 2-Aminotetralin (ar-Tetrahydro-β-naphthylamin), Kp₁₈ 147—148°, Nadeln, F. 38,5—39,5°. — C₁₀H₁₁NH₂, HCl, Blätter, wl. in k. W., in h. W. 1 : 3 l. — Methionat, (C₁₀H₁₁·NH₂)₂, CH₃(SO₃H)₂. Blätter, in W. leichter, in A. 6mal schwerer l. als das 1-Aminosalz. — Sulfate, wl. in W. — 2-Tetralylphthalamidsäure, C₁₈H₁₇O₂N = C₁₀H₁₁·NH·CO·C₆H₄·COOH. Nadeln aus A., F. 156,5—158,5° unter B. von 2-Tetralylphthalimid, C₁₈H₁₅O₂N = C₁₀H₁₁N(CO)₂C₆H₄. Nadeln aus A. oder Eg. F. 169—171°. — 2-Acetaminotetralin, C₁₀H₁₁·NH·CO·CH₃. Krystalle aus 70% ig. A., F. 107°. — 2-Acetmethylaminotetralin, C₁₈H₁₇ON = C₁₀H₁₁·N(CH₃)CO·CH₃. Kp₁₁ 178—180°, Nadeln aus Bzn., F. 67—69°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 1-Amino-4-nitrotetralin, C₁₀H₁₃O₂N₂. Bei der Nitrierung von 1-Acetaminotetralin entsteht die 4-Nitroverb. neben weniger 2- und wenig 3-Nitroverb. Die Acetylverb. wird mit wss. alkoh. HCl gekocht. Gelbe Nadeln aus A., F. 114—116°. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln aus konz. HCl, von W. vollkommen hydrolysiert. — 1-

Acetamino-4-nitrotetralin, $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{10} \cdot NO_2$. Farblose Nadeln aus A., Bzl. oder Aceton, F. 175–177°, wl. in CCl_4 . — *1-Amino-2-nitrotetralin*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 87–88°. — *Hydrochlorid*, farblose Krystalle, von W. hydrolysiert. — *1-Acetamino-2-nitrotetralin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 184–185°. — *1-Amino-3-nitrotetralin*. Aus 1,3-Dinitrotetralin durch partielle Red. mit $SnCl_2$. Gelbe Blättchen aus A., F. 78°. — $C_{10}H_{11}O_2N_2$, *HCl*. Farblose Krystalle aus n. *HCl*. — *1-Acetamino-3-nitrotetralin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 194–195°. — *2-Amino-3-nitrotetralin*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Die Acetylverb. entsteht beim Nitrieren von 2-Acetaminotetralin und wird mit wss. alkoh. *HCl* gekocht. Rote Nadeln aus A., F. 125–127°, ll. in Ä. und Bzl. — *Hydrochlorid*. Farblose Nadeln, von W. hydrolysiert. — *2-Acetamino-3-nitrotetralin*, $C_{12}H_{14}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 135°. — *2-Methylamino-3-nitrotetralin*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Aus der Aminverb. mit Dimethylsulfat. Rote Nadeln aus A., F. 113–115°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *2-Acetmethylamino-3-nitrotetralin*, $C_{13}H_{16}O_3N_2$. Farbloses Pulver, F. 107–108,5°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer Ä. — *2-Amino-1-nitrotetralin*, $C_{10}H_{11}O_2N_2$. Aus 1,2-Dinitrotetralin durch partielle Red. Die Acetylverb. entsteht als Nebenprod. bei der Nitrierung von 2-Acetaminotetralin in Eg. Rote Nadeln aus A., F. 96°. — *2-Acetamino-1-nitrotetralin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, fast farblose Nadeln aus Ä., F. 128–129°. — *2-Amino-4-nitrotetralin (3-Amino-1-nitrotetralin)*, $C_{10}H_{11}O_2N_2$. Als Nebenprod. bei der partiellen Red. des 1,3-Dinitrotetralins. Die Acetylverb. entsteht als Hauptprod. bei der Nitrierung von 2-Acetaminotetralin in schwefelsauer Lsg. Gelbes Krystallpulver, F. 55°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $(C_{10}H_{12}O_2N_2)_2$, H_2SO_4 . Farblose Blätter aus 2 n.- H_2SO_4 -*2-Acetamino-4-nitrotetralin*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 194°, wl. in Ä. und Bzl. — *1,3-Dinitro-2-aminotetralin*, $C_{10}H_{11}O_4N_4$.



Die Acetylverb. entsteht bei der Nitrierung von 2-Acetaminotetralin, 2-Acetamino-3-nitro- oder 2-Acetamino-1-nitrotetralin und wird mit alkoh. *HCl* gekocht. Gelbe Nadeln aus A., F. 166–168°. — *1,3-Dinitro-2-acetaminotetralin*. $C_{11}H_{13}O_6N_4$. Farblose Nadeln aus A., F. 189–191°, gelb l. in $NaOH$. — *3,4-Dinitro-2-aminotetralin*. Die Acetylverb. entsteht durch Nitrierung von 2-Acetaminotetralin oder 2-Acetamino-4-nitrotetralin. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 157°. — *3,4-Dinitro-2 acetaminotetralin*. Farblose Krystalle aus A., F. 176–177°, gelblich l. in w. $NaOH$. — *2,4-Dinitro-1-*

aminotetralin. Die Acetylverb. entsteht durch Nitrierung von 1-Acetaminotetralin. Gelbe Nadeln, F. 184°, swl. in A. — 2,4-Dinitro-1-acetaminotetralin, F. 204°.

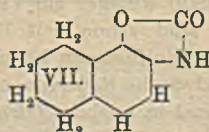
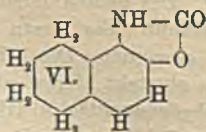
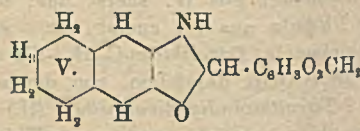
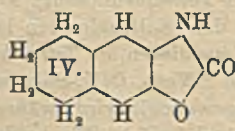
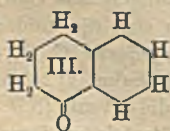
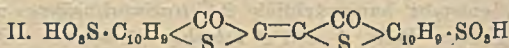
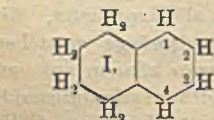
2,3-Diaminotetralin, $C_{10}H_{14}N_2$. Aus 2-Amino-3-nitrotetralin durch katalytische Red. in Dekalin. Blättchen aus Dekalin, Bzl. oder W., F. 135—136°, Kp.₁₈ 165°, licht- und luftbeständig. — *Hydrochlorid*. Blättchen aus konz. HCl. — 2,3-Tetra-lylen- μ -methylimidazol, $C_{13}H_{14}N_2$ (V.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Eg. Krystalle aus A., F. 251—252°. — 2,3-Tetra-lylenphenanthrazin, $C_{24}H_{18}N_2$ (VI.). Aus 2,3-Diaminotetralin in A. und Phenanthrenchinon in Eg. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 214—216°. — 1,2-Diaminotetralin. Blättchen aus W., F. 84—85°, Kp.₁₈ 172—175°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — 1-Acetamino-2-amino-tetralin, $C_{11}H_{16}ON_2$. Aus 1-Acetamino-2-nitrotetralin durch Red. Krystalle aus W. oder Ä., F. 149—151°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Hydrochlorid*, Nadeln aus HCl. — 1,2-Diacetdiaminotetralin. Krystalle aus A., F. 244—245°. — 1,2-Tetra-lylenphenanthrazin, $C_{24}H_{18}N_2$ (VII.). Aus 1,2-Diaminotetralin und Phenanthrenchinon. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 222,9—230° (soll wohl heißen 229—230°? d. Ref.). — 1,3-Diaminotetralin, $C_{10}H_{14}N_2$. Blättchen aus W., Ä. oder Pae., F. 84—85°, Kp.₁₅ 199—202°. — *Hydrochlorid*, Nadeln aus HCl. — 1-Amino-3-acetaminotetralin, $C_{12}H_{16}ON_2$. Nadeln aus W., F. 110—111°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Ä. — *Hydrochlorid*, swl. in HCl. — 1-Acetamino-3-amino-tetralin. Krystalle aus A., F. 173°, ll. in HCl. — 1,3-Diacetaminotetralin, $C_{14}H_{18}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 245—246°. — 1,4-Diaminotetralin, Nadeln aus W. oder CCl_4 , F. 83—85°, Kp.₁₈ 203°. — *Hydrochlorid*, Blättchen aus konz. HCl. — *Monacetyl-1,4-diaminotetralin*, $C_{10}H_{10}(NHCO \cdot CH_3)(NH_2)_2$. Aus 1-Acetamino-4-nitrotetralin durch katalytische Red. Nadeln aus W., F. 154—156°, ll. in verd. HCl. — *Diacetyl-1,4-Diaminotetralin*. Krystalle aus W., F. 291—292°. — 1,2,3-Triaminotetralin. Aus 3,4-Dinitro-2-amino- oder 1,3-Dinitro-2-aminotetralin durch Red. mit $SnCl_2$. Die freie Bahn wurde nicht isoliert. — *Hydrochlorid*. Krystalle. — *Triacetylverb.* $C_6H_{21}O_3N_3$. Mkr. Nadeln aus CH_3OH oder W., F. 285°. — 1,2,4-Triaminotetralin. Aus 1,2,4-Trinitrotetralin mit $SnCl_2$. — *Hydrochlorid*, fein krystallinisch. — *Triacetylverb.* $C_6H_{21}O_3N_3$. Nadeln aus Eg., F. 315°. (LIEBIGS Ann. 426. 17—83. 3/1. Berlin, Tierärztl. Hochsch.)

POSNER.

G. Schroeter, *Untersuchungen über hydrierte Naphthaline und deren Umwandlungsprodukte*. III. Über Tetralinsulfosäuren, Tetralole und deren Derivate. (II. vgl. LIEBIGS Ann. 426. 17; vorst. Ref.) Tetralin wird sowohl durch H_2SO_4 als auch durch Chlorsulfosäure viel leichter und glatter sulfuriert als Naphthalin. Mit H_2SO_4 entsteht hauptsächlich 2-Tetralinsulfosäure. mit Chlorsulfosäure entstehen etwa gleiche Teile 1- und 2-Tetralinsulfochlorid. Die Isomeren können auf verschiedene Wege getrennt werden: Das Na-Salz des 2-Tetralinsulfosäureamids krystallisiert aus W. zuerst aus; die 1-Tetralinsulfosäure krystallisiert aus Chlf., ihr Pb-Salz aus W. zuerst aus. Aus den Sulfochloriden lassen sich die beiden Thiophenole (*Tetralthiole*) $C_{10}H_{11} \cdot SH$ und aus diesen die *Tetralthioessigsäuren*, $C_{10}H_{11} \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ darstellen, von denen die 2-Verb. (NH_4 -Salz wl. in Salmiak) leicht in 2-Tetralthioindigodisulfosäure (II.) umgewandelt wird, während die 1-Verb. (NH_4 -Salz ll. in Salmiak) weniger zur Thioindigob. neigt. Die beiden *Tetralole* (*ar-Tetrahydro-naphthole*) sind schon seit längerer Zeit bekannt. Sie lassen sich aus den vorher erwähnten Sulfosäuren bequemer als bisher gewinnen. Die 1-Verb. entsteht auch durch katalytische Red. von α -Naphthol, doch entsteht hierbei als Hauptprod. Tetralin und daneben noch α -Tetralon (α -Ketotetrahydronaphthalin) (III.). Dagegen verläuft die katalytische Red. des β -Naphthols hauptsächlich unter B. von *ac-Tetrahydro- β -naphthol* und ohne B. von Tetralin oder Tetralon. 2-Tetralol, 1-Brom- und 1,3-Dibrom-2-tetralol sind außerordentlich wirksame Desinfektionsmittel. Eine glatte Mononitrierung des 2-Tetralols oder seiner Derivv. ist bisher noch nicht gelungen,

wohl aber Dinitrierung zu *1,3-Dinitro-2-tetralol*. Bei der Kupplung von 2-Tetralol mit Diazobenzol geht die Azogruppe, ebenso wie Br, in die 1-Stellung, während die Sulfosäuregruppe die 3-Stellung aufsucht. Bei den Verss. zur Darst. von 4-Amino-1-tetralol wurde gefunden, daß die von GREEN und ROWE (Journ. Chem. Soc. London 113. 955; C. 1919. I. 948) als *4-Nitro-1-tetralol* beschriebene Verb. in Wirklichkeit *4-Nitroso-1-tetralol* ist. Es konnten alle theoretisch möglichen aromatischen Aminophenole der Tetralinreihe erhalten und bestimmt werden. Die Umwandlung der Tetralole in o-Oxycarbonsäuren gelingt nach bekannten Methoden. Aus 2-Tetralol wurde nur *2,3-Tetralalicylsäure* (*2-Tetralol-3-carbonsäure*) erhalten, während β -Naphthol bei 120–140° die 1-Carbonsäure, über 200° dagegen die 3-Carbonsäure liefert.

Versuche. (Mitbearbeitet von Svanoe, H. Einbeck, H. Geller und E. Riebensahm) (vgl. D. R. P. 336615; C. 1921. IV. 125.) *2-Tetralinsulfosäure*, $C_{10}H_{11} \cdot SO_3H$, $2H_2O$. Aus Tetralin und konz. H_2SO_4 . Krystalle aus Chlf. oder H_2SO_4 . F. 75°. — $NaC_{10}H_{11}O_3S + H_2O$. Blättchen aus W. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2$. Blättchen aus W. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + H_2O$. Blättchen aus W. — $NH_4 \cdot C_{10}H_{11}O_3S$. Blättchen, l. in 20 Teilen W. bei 20°, ll. in h. W. — *2-Tetralinsulfochlorid*, $C_{10}H_{11}SO_2Cl$. Tafeln aus Ä., F. 58°, Kp.₁₈ 197–200°. — *Amid*, $C_{10}H_{11}SO_2NH_2$. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 135–137°. — *Anilid*, $C_{10}H_{11}SO_2NHC_6H_5$, Krystalle aus A., F. 155 bis 156°. — *1-Tetralinsulfosäure*, $C_{10}H_{11}SO_3H + 1$ oder $2H_2O$. Aus dem Sulfochlorid. Nadeln mit $1H_2O$ aus Chlf., F. 105–110°. Krystalle mit $2H_2O$ aus W. oder Mineralsäuren. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$, Blättchen aus W. — $NaC_{10}H_{11}O_3S + 2H_2O$. Blättchen aus W. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$, Krystalle. — NH_4 -Salz. Ll. in 20 Teilen W. — *1-Tetralinsulfochlorid*, $C_{10}H_{11}SO_2Cl$, F. 70–72°. — *Amid*, $C_{10}H_{11}SO_2NH_2$, Blättchen aus A. oder verd. Essigsäure. F. 139–140°. — *Anilid*, $C_{10}H_{11}SO_2NHC_6H_5$, Krystalle aus CH_3OH , F. 148–149°. — *2-Tetralylthioessigsäure*, $C_{10}H_{11}SCH_2 \cdot COOH$. Das rohe Gemisch beider Sulfochloride wird reduziert, das destillierte Thiolgemisch mit NaOH und Chloressigsäure umgesetzt. Bei Zusatz von konz. Salmiaklg. fällt das NH_4 -Salz der 2-Säure aus. Nadeln aus Bzl., F. 78 bis 80°. — $NH_4C_{10}H_{11}SO_3S$, Blätter, wl. in Salmiaklg. — *2-Tetralylthiol*, Kp.₁₄ 146 bis 148°. — *1-Tetralylthioessigsäure*, $C_{10}H_{11}SCH_2 \cdot COOH$, aus der Mutterlauge der 2-Säure, Blättchen aus Bzl., F. 133–135°. — Liefert mit rauchender H_2SO_4 *2-Tetralthioindigosulfosäure* (II.). Färbt Wolle in saurem Bade oder aus der Küpe rotviolett. — $Na_2C_{10}H_{11}SO_3S_2$, stahlblaue, kupferig glänzende Nadeln aus verd. A.



2-Tetralol (*ar-Tetrahydro- β -naphthol*) $C_{10}H_{11} \cdot OH$. Nadeln aus PAe., F. 61,5 bis 62,5°, Kp.₁₃ 148°, luft- u. lichtbeständig, 1,5 g l. in 1 l k. W., ll. in h. W. u. den meisten organischen Lösungsm. — *2-Tetralolmethyläther*, $C_{10}H_{11}OCH_3$, mit Dimethyl-

sulfat und NaOH, angenehm riechendes Öl, Kp_{11} 129—131°, D_{16} 1. — *2-Tetralolacetat*, $C_{10}H_{11}OCO \cdot CH_3$, ziemlich viscoses Öl, Kp_{14} 158°. — *2-Tetralolbenzoat*, $C_{10}H_{11}OCO \cdot C_6H_5$. Prismen aus A., F. 96°, Kp_{10} 220—222°. — *2-Tetralol-3-sulfosäure*, $C_{10}H_{13}O_4S + 2H_2O$. Aus 2-Tetralol und konz. H_2SO_4 . Nadeln aus konz. HCl, F. 92°, ll. in W. — *Na-Salz*, wl. in NaCl-Lsg. — $Ba(C_{10}H_{11}O_4S)$, wl. Die Säure kuppelt mit Diazolagg. und gibt z. B. mit diazotiertem *p*-Nitranilin *p*-Nitrobenzoloazo-1-tetralol-2-sulfosäure-3 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_9(OH)SO_3H$, dunkelrote Krystalle, swl. in W.; der entsprechende Farbstoff mit Sulfanilsäure färbt Wolle orangebraun, der mit Naphthensäure rotbraun. — *2-Tetralolmethyläther-3-sulfosäure*, $CH_3O \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_3H$. Krystalle mit $2H_2O$ aus Eg., F. 107°. — *1-Brom-2-tetralol*, $C_{10}H_{11}OBr$. Aus 2-Tetralol mit Br in CCl_4 oder aus der folgenden 3-Sulfosäure beim Kochen mit konz. HCl, Krystalle aus PAe., F. 74°, Kp_{13} 160°, swl. in W., zll. in organischen Lösungsmm. — *1-Brom-2-tetralol-3-sulfosäure*, aus vorstehender Verb. mit H_2SO_4 oder aus 2-Tetralol-3-sulfosäure mit Br. — $NaC_{10}H_{10}O_4BrS + 3H_2O$. Krystalle aus W., zll. in W. — *1,3-Dibrom-2-tetralol*, $C_{10}H_{10}OBr_2$. Aus 2-Tetralol und Br in CCl_4 , Reinigung über das Acetat. Kp_{15} 198—201°, Krystalle aus PAe., F. 37°. — *Acetat*, $C_{10}H_9Br_2 \cdot OCO \cdot CH_3$. Krystalle aus A., F. 87°. — *1-Brom-3-nitro-2-tetralol*, $C_{10}H_{10}O_2NBr$. Aus Bromtetralol oder Bromtetralolsulfosäure durch Nitrierung. Gelbe Nadeln aus A., F. 129°. — *Na-Salz*, rote Blätter, färbt Wolle orangerot. — *Methyläther*, $C_{11}H_{12}O_2NBr$, Gelbe Nadeln aus CH_3OH , F. 64°. — *1-Chlor-3-nitro-2-tetralol*, $C_{10}H_{10}O_2NCl$, analog erhalten. Gelbe Nadeln aus A., F. 96°. — *1-Brom-3-amino-2-tetralol*, $C_{10}H_{12}ONBr$, entsteht neben Aminotetralol aus Bromnitrotelol durch Red. mit $SnCl_2$ und HCl in Ä. Nadeln aus verd. A. oder Toluol. F. 127°, ll. in NaOH, *Sulfat*, *Nitrat* und *Hydrochlorid* sind zwl. in W. — *Methyläther*. Krystalle aus verd. A. — $(C_{11}H_{14}ONBr)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$. Nadeln aus W. — *3-Amino-2-tetralol*. Entsteht auch aus folgender Verb. mit HCl bei 170°. Blätter aus A., F. 202°; *Nitrat*, ll. in W., *Hydrochlorid*, Krystalle aus konz. HCl, ll. in W. — $(C_{10}H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4$, zwl. in k. W. — *Carbonyl-3,2-aminotetralol*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (IV.) aus 2-Tetralol-3-carbonsäureazid (s. unten) beim Kochen mit Toluol. Krystalle aus Toluol, F. 196°, zwl. in k. A. — *Piperonal-3,2-aminotetralol*, $C_{18}H_{17}O_3N$ (V.) aus Aminotetralol und Piperonal in h. A., gelbe Krystalle, F. 160°, unl. in NaOH, orangerot l. in alkoh. KOH, gibt mit HCl eine rote Verb. — *Piperonal-3,2-aminotetralolmethyläther*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_{10} \cdot OCH_3$. Aus vorstehender Verb. in alkoh. KOH mit Dimethylsulfat, Krystalle aus A., F. 120°, unl. in Alkali. Gibt beim Erwärmen mit verd. HCl *3,2-Aminotetralolmethyläther*, $NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot OCH_3$. Blätter aus A., F. 86°. — *1-Amino-2-tetralol*. Aus 2-Tetralol-1-azobenzol 4'-sulfosäure (2-Tetralol mit diazotierter Sulfanilsäure) mit $SnCl_2$ und HCl oder aus 1-Benzolazo-2-tetralol (s. unten) mit Hydro-sulfit und NaOH. Blättchen aus Bzl., F. 148°. — *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{10}ON, HCl$, Nd. in Ä. mit HCl. — *Sulfat*, Krystalle aus 2-n. H_2SO_4 . — *1-Benzolazo-2-tetralol*, $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_{10} \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_{10} \cdot O$. Aus Benzol-diazoniumchlorid und 2-Tetralol. Rote Krystalle aus Eg., F. 84°. Gibt mit Br *1-Benzolazo-3-brom-2-tetralol*, $C_{16}H_{15}ON_2Br$. Krystalle aus Eg., F. 204°. [Einmal entstand neben obigem Farbstoff ein anderes *Benzolazo-2-tetralol*, zinnoberrote Nadeln aus A., F. 110°, das bei der Spaltung ein anderes, nicht aufgeklärtes *Amino-2-tetralol* vom F. 173° lieferte. — $(C_{10}H_{13}ON)_2 \cdot H_2SO_4$, Krystalle aus verd. H_2SO_4 . — Letzteres war weder mit 1,2- noch mit 2,3-Aminotetralol identisch, lieferte aber mit Harnstoff ein Oxazon: *Carbonylaminotetralol*, $C_{11}H_{11}O_2N$, rötliche Nadeln aus verd. HCl, F. 188°. Dieses Azoprod. konnte später nicht wieder erhalten werden.] — *Carbonyl-1-amino-2-tetralol*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (VI.) aus dem Hydrochlorid des 1-Amino-2-tetralols und Harnstoff bei 200°, Krystalle aus A., F. 189—190°. — *1-Amino-2-tetralolmethyläther*, $NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot OCH_3$, Nadeln aus Bzn., F. 54° (nicht 84°, vgl. RICHTER, Lexikon der Kohlenstoffverb. II. 1920.) Entsteht auch aus α -Amino- β -

naphtholmethyläther mit Na und Amylalkohol (der F. wird hier vom Vf. zu 64° angegeben! D. Ref.) Kp_{20} 195—200°. — *1,3-Nitrotetralinsulfosäure*, aus 1-Nitrotetralin und rauchender H_2SO_4 . — Na-Salz, Krystalle aus W. — *Amid*, $NO_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_2NH_2$, Krystalle aus verd. A., F. 189°. Die Säure liefert durch Red. *1-Aminotetralin-3-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_3NS$, schwachrosa gefärbte Blättchen, wl. in W. — *2-Nitrotetralin-4-sulfosäure*, $NO_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_2H$ entsteht neben vorstehendem Isomeren beim Sulfurieren des Gemischs von 1- und 2-Nitrotetralin. — Na-Salz, Nadeln, Löslichkeit in h. W.: 1:10, in h. 10%_{ig} NaCl-Lsg.: 1:50. — *Amid*, $NO_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_2NH_2$, Krystalle aus verd. A., F. 211—212°. — *2-Aminotetralin-4-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_3NS$. Aus der Nitroverb. durch katalytische Red., Krystallpulver, Löslichkeit in W.: 1:120. — *4-Acetamino-2-tetralol*, $C_{12}H_{14}O_2N = CH_3 \cdot CONH \cdot C_{10}H_{10} \cdot OH$. Aus 4-Acetamino-2-aminotetralin (s. vorst. Ref.) durch Diazotierung. Nadeln aus verd. A., F. 222°, ll. in A., zwl. in Ä. u. Bzl. Gibt beim Kochen mit rauchender HCl *4-Amino-2-tetralol*, Blättchen aus Bzl., F. 177°. — $C_{10}H_{10}ON$, HCl, Krystalle aus W., wl. in HCl. — *1,3-Dinitro-2-tetralol*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$. Aus 2-Tetralol durch Sulfurierung und darauffolgende Nitrierung. Hellgelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 141°, verpufft unter Flammerscheinung. — $NaC_{10}H_9O_5N_2$ u. $KC_{10}H_9O_5N_2$, orangegelbe Nadeln, die beim Trocknen ziegelrot werden und bei 180—190° sehr heftig verpuffen. — $NH_4C_{10}H_9O_5N_2$, zitronengelbe Nadeln, $Ba(C_{10}H_9O_5N_2)_2$ und $Pb(C_{10}H_9O_5N_2)_2$, orangegelbe Pulver verpuffen nicht und ändern ihre Farbe beim Erhitzen nicht. — *1,3-Dinitro-2-tetralolmethyläther*, $C_{11}H_{12}O_5N_2$, farblose Nadeln aus CH_3OH , F. 86,5°, verpufft beim Erhitzen. — *1-Nitro-3-amino-2-tetralol*, $C_{10}H_{12}O_5N_2$. Aus der Dinitroverb. durch halbseitige Red. mit $SnCl_2$ und HCl in Ä. Kupferfarbige Nadeln aus A., F. 127°. — $C_{10}H_{12}O_5N_2$, HCl, hellgelbe Blättchen, ll. in A., unl. in Ä., von W. zerlegt. — *1-Nitro-3-amino-2-tetralolmethyläther*, $CH_3O \cdot C_{10}H_9(NO_2)(NH_2)$, gelbe Blättchen aus A., F. 117°, ll. in Ä. u. Bzl. — $C_{11}H_{14}O_5N_2$, HCl, farblose Krystalle aus A., wl. in HCl, von W. zerlegt. — *1,3-Diamino-2-tetralol*, $C_{10}H_{14}ON_2$. Aus der Dinitroverb. mit $SnCl_2$ und HCl in A. Blättchen aus Essigester, F. 214—216° (Zers.), ll. in A. u. Ä. — *Methyläther*, $CH_3O \cdot C_{10}H_9(NH_2)$, Prismen aus Bzn., F. 89°. — $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2HCl$, krystallinischer Nd. mit HCl in Ä. — *2-Tetralol-3-carbonsäure* (*2,3-Tetralolalicylsäure*) $C_{11}H_{12}O_3$. Aus Tetralolkalium und CO_2 bei 160° unter Druck, Reinigung über den Methyl ester. Krystalle aus verd. A., F. 182°, wl. in W., $FeCl_3$ gibt tiefe Blaufärbung, nicht unzers. flüchtig. — *Na-Salz*, ll., *Ca-Salz*, wl. — *Methylester*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot COOCH_3$, Krystalle aus CH_3OH , F. 42°, Kp_{15} 179°. Gibt mit k. 2-n. NaOH ein wl. *Na-Salz*, das beim Erwärmen in das ll. Salz der Säure übergeht. — *Hydrazid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CONH \cdot NH_2$. Krystalle aus A., F. 146°. [Gibt mit Aceton ein *Hydrazon*, $C_{14}H_{18}ON_2 = HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CONH \cdot N : C(CH_3)_2$, wl. in Aceton. Krystalle aus viel A., F. 235°.] — *Asid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CON_2$, Nadeln aus A., F. 99—100°, zers. sich kurz über dem F. explosionsartig in N_2 und 2,3-Carbonylamino-tetralol (IV., s. oben). — *Anilid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CONHC_6H_5$, Krystalle aus A., F. 182—184°, zwl. in A. — *2-Acetyltetralol-3-carbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_4$, Krystalle aus Essigester, F. 142—143°. — *1-Nitro-2-tetralol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_5N$, aus Tetralolcarbonsäure und HNO_3 (D. 1,4) in Eg. Gelbe Nadeln aus Ameisensäure oder Bzl., F. 200—202°. — *1-Amino-2-tetralol-3-carbonsäure* $(HO)(NH_2)C_{10}H_9 \cdot COOH$, Prismen aus A., F. 208—210°, oberhalb des F. Zers. — *Hydrochlorid*, derbe Krystalle aus 2-n. HCl, wl. in HCl. — *Diacylverb.* $C_{15}H_{17}O_5N$. Krystalle aus verd. A., F. 180—181°.

1-Tetralol. Aus dem Na-Salz der 1-Tetralinsulfosäure durch Kalischmelze, aus α -Naphthol durch katalytische Red. Krystalle aus PAe., F. 68,5—69°, Kp_{14} 147°. — *4-Nitroso-1-tetralol*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Aus Tetralol in NaOH mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 , grüngelbliche Nadeln aus verd. A., F. 161—163° (Zers.), ll. in A., Ä. u. Eg. — *4-Amino-1-tetralol*, aus vorstehender Verb. mit $SnCl_2$, oder aus folgender Verb. mit

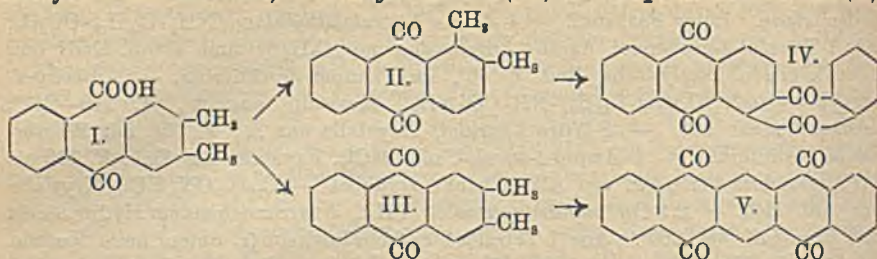
Hydrosulfit. Nadelchen aus Bzl., F. 146—147°, Kp.₁₀ 208—210°, färbt sich an der Luft schwachviolett. — $C_{10}H_{18}ON, HCl$, Krystalle aus HCl. — *1-Tetralol-4-azobenzol-4'-sulfosäure*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Aus 1-Tetralol mit diazotierter Sulfanilsäure. Roter Farbstoff. — *4-Amino-1-tetraloläthyläther*, $NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot OC_2H_5$, Aus 1-Tetralol-4-azobenzol durch Äthylierung mit C_2H_5Br und alkoh. KOH und darauffolgende katalytische Red. F. 60°, im Vakuum destillierbar. — *1-Äthoxy-4-tetralylharnstoff*, $C_2H_5O \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Krystalle aus A., F. 240—241°, schmeckt nicht süß. — *2-Nitro-1-tetralol*, Krystalle aus Ä., F. 55°, mit Wasserdampf destillierbar. — *2-Amino-1-tetralol*, mit $SnCl_2$, Krystalle aus Bzl., F. 110 bis 111°, besonders bei Ggw. von Alkali leicht oxydabel. — $C_{10}H_{18}ON, HCl$, Krystalle aus verd. HCl. — *2,1-Carbonylamino-tetralol* (VII). Aus vorstehendem Hydrochlorid und Harnstoff bei 200°. Aus 1-Tetralol-2-carbonsäureazid (s. unten) beim Kochen mit Toluol. Krystalle aus A., F. 205°, unl. in Ä., Bzl., Toluol, l. in h. A. u. Eg. — *3-Acetamino-1-tetralol*, $C_{13}H_{16}O_2N$. Aus 1-Amino-3-acetaminotetralin (s. vorst. Ref.) in 75%ig. H_2SO_4 mit KNO_3 und Eingießen in h. W. Nadeln aus verd. A., F. 211°, ll. in A., wl. in Bzl. u. Ä. Gibt beim Kochen mit rauchender HCl *3-Amino-1-tetralol*, Blättchen, F. 197°, ll. in A., Ä., Eg, wl. in Bzl. — $C_{10}H_{18}ON, HCl$. Nadeln. — *1-Tetralol-2-carbonsäure* (*1,2-Tetralsalicylsäure*), $C_{11}H_{13}O_3$. Aus 1-Tetralol und K_2CO_3 mit CO_2 unter Druck bei 150—160°. Krystalle aus verd. A., F. 165 bis 166°, $FeCl_3$ färbt tiefblau. — $C_{10}H_{10}(OH)COONa + 3H_2O$. Blätter, wl. in W. — *1-Acetoxytetralin-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{14}O_4$, Krystalle aus Essigester, F. 170°. — *1-Tetralol-2-carbonsäuremethylester*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2CH_3$, Krystalle aus CH_3OH , F. 56°. Kp.₁₆ 190°. — *Hydrazid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, Nadeln aus viel A., F. 205° bei schnellem Erhitzen. [Gibt mit Aceton *1,2-Tetralsalicylsäureacetonyhydrizon*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$, Krystalle aus A., F. 136°, ll. in Aceton.] — *Azid*, $HO \cdot C_{10}H_{10} \cdot CON_3$. Krystalle aus A., F. 84°, verpufft kurz über dem F., ll. in Bzl. u. Toluol. (LIEBIGS Ann. 426. 83—160. 3/1. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) POSNER.

O. A. Nelson und C. E. Senseman, *Dampfdruckbestimmungen von Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Anthrachinon zwischen ihren Schmelz- und Siedepunkten*. Die wichtigsten Methoden zur Best. des Dampfdruckes werden besprochen. Vf. arbeiten mit einem App. nach SMITH und MENZIES, der insofern verbessert ist, als der Druck direkt an einem Quecksilbermanometer abgelesen werden kann. Als Heizquelle dient ein Luftbadthermostat, bei welchem durch eine Rührvorrichtung für möglichst gleichmäßige Erhöhung der Temp. gesorgt wird. Zahlreiche Tabellen bringen die Dampfdrucke für Naphthalin, Anthracen, Phenanthren u. Anthrachinon bei den verschiedensten Temp. zwischen dem F. und Kp. Letzterer beträgt bei Anthracen 342°, bei Phenanthren 340,2°, bei Anthrachinon 379,8°. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 58—62. Jan. 1922. [26/4. 1921.*] Washington [D. C.], Bureau of Mines.) GRIMME.

Grandmougin, *Über die homonucleären Dibromanthrachinone*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 717; C. 1922. I. 457.) *1,2-Dibromanthrachinon*, F. 221°. Aus 1-Amino-2-bromanthrachinon, das durch Bromieren von α -Aminoanthrachinon in Essigsäure entsteht. — *2,3-Dibromanthrachinon*, F. 283°. Aus 2-Amino-3-bromanthrachinon, erhalten durch Entbromen von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon. — *1,3-Dibromanthrachinon*, F. 210°. Durch Desaminieren von 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon oder von 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon. — *1,4-Dibromanthrachinon*, F. 196°. Aus 1-Brom-4-nitroanthrachinon durch Red. und Ersatz von NH_2 durch Br oder besser aus 1,4-Diaminoanthrachinon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 839—40. 7/11. [17/10.*] 1921.) RICHTER.

Arthur Fairbourne, *Die Orthodimethylantrachinone und ihre Derivate*. Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit o-Xylol bei Ggw. von $AlCl_3$ entsteht o-3,4-Dimethylbenzoylbenzoesäure (I.) und daraus durch Ringschluß die Di-

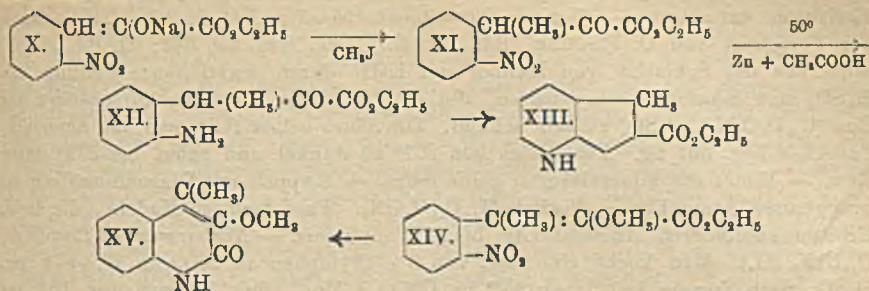
methylanthrachinone (II.) und (III.). Die Konst. der beiden letzteren Verb. wurde bewiesen durch Oxydation zu den Dicarbonsäuren und durch Kondensation ihrer Anhydride mit Bzl. zu *1,2-Phthaloylanthranin* (IV.) u. *Dinaphthanthradichinon* (V.).



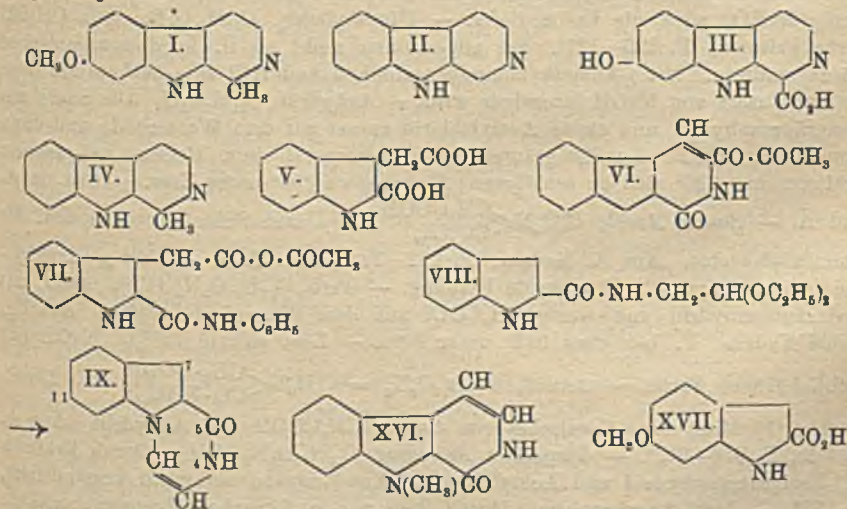
Experimentelles. *1,2-Dimethylanthrachinon* (II.). Bei der Oxydation von *o*-3,4-Dimethylbenzoylbenzoesäure mit 10 Tln. konz. H_2SO_4 bei 125° ($\frac{1}{4}$ Stde.) entstand ein Gemisch von (II.) (20%) und (III.) (80%). Zur Trennung erhitzt man das Gemisch mit soviel Eg., daß auf 1 g 12 ccm kommen, filtriert, kühlt ab, filtriert nach 1 Stde. und verd. die Mutterlauge mit W. Der Nd. wird mehrmals aus Aceton kristallisiert; man impft die gekühlten, übersättigten Lsgg. und filtriert rasch ab. Aus Aceton oder Eg. kleine Büschel von fast weißen Nadeln, F. 150° . L. in Ä, A., Bzl. Bei der Behandlung mit NH_4OH und Zn-Staub tritt Rotfärbung auf. — *2,3-Dimethylanthrachinon* (III.). Aus der Eg.-Lsg. F. 208° . — *Anthrachinon-2,3-dicarbonsäure*. Schm. nicht bei 350° . Keine Färbung in alkal. Lsg. — *Anhydrid*. Mit Essigsäureanhydrid. Schm. nicht bei 300° . — *Dinaphthanthrachinon* (V.). 10 g Anhydrid der 2,3-Säure wurden mit 1 l Bzl. und 10 g $AlCl_3$ erwärmt. Das über das NH_4 -Salz etwas gereinigte Rohprod. der gebildeten Säure erhitzte man mit 20 Tln. konz. H_2SO_4 auf 110° (10 Min.). Aus Eg. kristallisiert und sublimiert, goldgelbe Nadeln, die etwas oberhalb 400° schm. — *1,2-Phthaloylanthrachinon* (IV.). Aus Eg. und sd. Nitrobenzol grünlichgelbes, spitzwinkliges, kristallinisches Prod. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1573–82. Okt. [22/7.] 1921. London, Straud, W.-C. 2, Univ.)
SONN.

William Ogilvy Kermack, William Henry Perkin jun. und Robert Robinson, *Harmin und Harmalin*. Teil V. *Die Synthese von Norharman*. (IV. vgl. PERKIN jun. u. R. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 115. 967; C. 1920. III. 11.) Vff. haben *Harmin* (I.) nach 2 Methoden zu *Norharman* (II.) abgebaut. Beim Erhitzen von *Norharmolcarbonsäure* (III.) mit Glycerin wurde CO_2 abgespalten; das gebildete *Norharmol* ging bei der Dest. mit Zn-Staub im H_2 Strom in *Norharman* (II.) über. — *Harman* (IV.) aus *Harmin* wurde in die *Benzylidenverb.* übergeführt (durch HCl) u. die daraus durch Oxydation in Pyridinlsg. mit $KMnO_4$ erhaltene *Norharmanearbonsäure* mit Glycerin erhitzt. — Wie aus Tryptophan durch Kondensation mit Acetaldehyd u. nachfolgende Oxydation mit CrO_3 , *Harman* erhalten werden kann, so entsteht *Norharman* bei Anwendung von CH_2O . — Als Ausgangsmaterial für eine Synthese des *Norharman*s sollte das Imid der *2-Carboxyindol-3-essigsäure* (V.) dienen; es ließ sich jedoch auf keine Weise erhalten. Bei der Behandlung mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid entstand zwar eine Verb. $C_{12}H_{10}O_2N_2$, die das *Acetylderiv. der Enolform des Imids* (VI.) zu sein schien; doch gelang es nicht, die Acetylgruppe zu entfernen. Aus *2-Carboxyindol-3-essigsäureanilid* bildet sich mit Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid ein gemischtes *Anhydrid* (VII.). — *Indol-2-carboxyacetylamid* (VIII.) kondensiert sich unter der Einw. einer mit HCl gesättigten alkoh. Lsg. bei $40-45^\circ$ zum *5-Keto-4,6-dihydroindoldiazin* (1:4) (IX.), nicht zum Isocarbostyryl der *Norharman*-reihe. Als Ausgangsmaterial für das homologe *5-Keto-7-methyl-4,5-dihydroindoldiazin*-(1:4)

stellten Vf. *3-Methylindol-2-carbonsäureäthylester* im Sinne der Formelreihe X. bis XIII. dar:



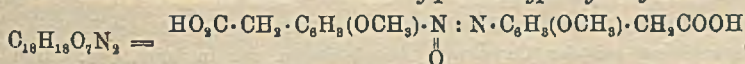
Als Nebenprod. (2%) entsteht dabei *3-Methoxy-4-methyl- α -chinolin* (XV.) aus (XIV.). — Das *Acetalyamid* der *1,3-Dimethylindol-2-carbonsäure* — aus α -Keto-buttersäure und asymm. Phenylmethylhydrazin durch Erhitzen mit verd. HCl auf dem Wasserbade — kann natürlich keinen Ringschluß geben, dagegen ließ sich *1-Methylindol-2-carboxyacetalylamid* leicht in *2-Keto-1-methyl-2,3-dihydro-4-carbolin* (XVI.) überführen. Durch Dest. mit Zn-Staub im H_2 -Strom entstand daraus *Norharman* im Gemisch mit seinem *N-Methylderiv.* — Um die Stellung der Methoxygruppe im Harmin durch Synthese festzulegen, haben Vf. als Vorarbeit folgende Verb. dargestellt: *o-Nitro-p-methoxyphenylacessigsäure* — (*o-Nitro-p-tolylmethyläther* \rightarrow *o-Nitro-p-methoxyphenylbrenztraubensäure* \rightarrow) — wurde durch Red. mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in *6-Methoxyindol-2-carbonsäure* (XVII.) übergeführt u. das entsprechende Acetalylamid zum *11-Methoxy-5-keto-4,5-dihydroindoldiazin-(1,4)* kondensiert. — Aus dem *Methylderiv.* der *o-Nitro-p-methoxyphenylbrenztraubensäure* stellten Vf. *6-Methoxy-3-methylindol-2-carbonsäure* und daraus *6-Methoxyscatol* dar. — *m-Methoxyphenylhydrazin* kondensierte man mit α -Ketoglutarsäure zu *6-Methoxy-2-carboxyindol-3-essigsäure*.



Experimentelles. *Harman aus Tryptophan.* (A) Man kocht eine Lsg. von 1 g Tryptophan in 250 ccm W. + 1 ccm H_2SO_4 nach Zugabe von 10 ccm 20%ig. wss. Acetaldehyd 10 Min., entfernt die Flamme und fügt noch h. 50 ccm einer 10%ig. wss. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. langsam hinzu, erhitzt noch 5 Min. zum Sieden u. kühlt ab. —

Ausbeute 0,2 g. — (B) Eine Lsg. von 3 g Tryptophan in 20 ccm Eg. wird nach Zusatz von 2 g $ZnCl_2$ 1 Min. gekocht. Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oxydiert. Durch Essigester extrahiert. — 0,5 g. — *Norharmolcarbonsäure*, $C_{12}H_9O_3N_2$ (III.). Nach der Vorschrift von O. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 642; C. 89. I. 589) wird aus der Schmelze von Harmol mit KOH durch fraktionierte Fällung mit H_2SO_4 eine *S-haltige Verb.* erhalten, die ein *Sulfat* der *Norharmolcarbonsäure* der Zus. $(C_{12}H_9O_3N_2)_2, H_2SO_4$ zu sein scheint. Die Säure selbst fällt man aus ammoniakalischer Lsg. mit Eg. Färbt sich von 267° an dunkel und schm. bei 272° unter Zers. — Bildet mit Mineralsäuren gelbe Salze. — Kuppelt mit Diazoniumsalzen zu orangeroten Azoverbb. — *Norharmol*, $C_{11}H_9ON_2$. Fast farblose Nadeln, die beim Erhitzen sublimieren. In alkal. Lsg. blaue Fluorescenz. — *Norharmon*, (*4-Carbolin*), $C_{11}H_9N_2$ (II.). Man kocht eine Lsg. von 3 g Tryptophan in 250 ccm W. + 2 ccm H_2SO_4 nach Zugabe von 5 ccm 35%ig. CH_2O 1 Min., fügt 200 ccm wss. 10%igt $K_2Cr_2O_7$ hinzu u. kühlt ab. Die Base mit Essigester extrahiert. 0,9 g. Das Nitrat krystallisiert aus verd. HNO_3 (1 : 3) in dünnen, gelben Nadeln. Die freie Base aus Essigester + PAe. (Kp. 60–70°) wird dann aus Bzl. krystallisiert, dünne Nadeln, F. 198,5°. Wl. in k. Bzl. u. PAe., mäßig l. in Ä. und Essigester, ll. in CH_3OH und A. — Zll. in h. W.; krystallisiert daraus in wolligen Nadeln. In verd., saurer Lsg. lebhaft blaue Fluorescenz. Kuppelt nicht mit Diazoniumsalzen. — $HgCl_2$ -Verb. Aus h. verd. HCl gelbe Nadeln, wl. — *Pikrat*, $C_{17}H_{11}O_7N_5$. Aus h. W. flockige, intensiv gelbe Nadeln, F. 260° unter Zers. — Aus A. dünne Nadeln. Swl. in k. W. und A. — *2-Carboxyindol-3-essigsäure*, $C_{11}H_9O_4N$ (V.). Aus Ketoglutarensäure in A. und Phenylhydrazin durch Einleiten eines raschen HCl-Stromes und nachfolgendes Erhitzen. Der so gebildete Äthylester krystallisiert aus einer kleinen Menge A., F. 83–84°. — Mit 8%ig. NaOH verseift. Kleine, braune Kristalle, aus Bzl. umkrystallisiert, F. 235–236°. Löst sich beträchtlich in sd. W.; daraus kleine, weiße Nadeln; ll. in A., weniger in Bzl., fast unl. in PAe. — Die alkob. Lsg. färbt sich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. 1 Tropfen HCl rötlichblau beim Erwärmen; in der Kälte nur schwach blau gefärbt: auf Zusatz von wenig $NaNO_2$ wird die Farbe tiefer. — *Dimethylester*, $C_{18}H_{13}O_4N$. Aus CH_3OH derbe Prismen, F. 126–127°. Im allgemeinen nicht so ll. in den organischen Lösungsmitteln. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und HCl eine hellrote Färbung, die auf Zusatz von NaOH intensiver wird. — *Anhydrid*, $C_{11}H_7O_3N$. Die Säure mit Essigsäureanhydrid und etwas Acetylchlorid zuerst auf dem Wasserbade und dann zum Sieden erhitzt. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Beginnt bei raschem Erhitzen bei 230° sich zu schwärzen, F. bei etwa 250° unter Zers. — Swl. in A. und Ä. — *Saures Amid*, $C_8H_5N < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CONH_2 \end{matrix}$ (?). Durch Schm. von Anhydrid mit Ammoniumacetat. Aus A. Nadeln, F. 242–244° unter Zers. — Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl blaurote Färbung. — *Verb.* $C_{18}H_{10}O_3N_2$ (VI.). *Amid*, mit Essigsäureanhydrid und wenig CH_3COCl auf dem Wasserbade erhitzt. Aus Eg. kleine Nadeln, F. bei etwa 312° unter Zers. — Löst sich in 12%ig. NaOH mit gelblichgrüner Farbe. — *Anilid*, $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_8H_6N < \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ CO \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ (?). Durch Kochen (15 Min.) eines Gemisches von Anilin, CH_2COOH und Anhydrid. Aus A. Nadeln, F. 216–217°. — *Gemischtes Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_4N_2$ (VII.). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Aus Essigsäureanhydrid krystallisiert, F. 182°. — *Indol-2-carbonsäure*. Durch Red. von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit $Fe(OH)_2$ + NH_4OH . — Ausbeute 70%. — Beim Erhitzen in alkoh. Lsg. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und HCl Rotfärbung. — *Indol-2-carboxyacetalylamid*, $C_{16}H_{20}O_3N_2$ (VIII.). Aus Säurechlorid — mit PCl_5 + CO_2COCl erhalten — in Chlf.-Lsg. und Aminoacetal. Sll. in A., weniger l. in Bzl. — Kleine Nadeln, F. 133°.

Sll. in Ä., wl. in PAe. — Zers. sich allmählich bei 100°, wird gelb unter Abgabe von A.; bei 140° verläuft die Zers. rasch. — *5-Keto-4,5-dihydroindoldiazin*-(1:4), $C_{11}H_8ON_2$ (IX.). Aus A. (wl.) kurze, gelbe Nadeln, F. 247°. Die hellgelbe alkoh. Lsg. fluoresciert grün; ein Tropfen konz. was. KOH verstärkt die gelbe Farbe und ruft bläulich-violette Fluorescenz hervor. Färbt einen mit HCl angefeuchteten Fichtenspan rot. Gibt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und HCl beim Erwärmen eine grüne Färbung, die beim Verd. mit W. in Blau umschlägt. Reagiert mit Vanillin u. HCl u. kuppelt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Gegen konz. HCl in der Hitze nicht beständig. — *Indol-2-carboxy- α -(carbäthoxy)-äthylamid*, $C_{14}H_{16}O_5N_2 = C_8H_8N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Chlorid u. Alaninester in Chlf., F. 202°. — *β -Carbäthoxy- α -methylvinylindol-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{15}O_4N = C_8H_8N \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ (?). Aus A. u. dann aus Bzl. kristallisiert, F. 101°. — Unl. in verd. NaOH; gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. nur eine schwache Grünfärbung. — *o-Nitro-p-tolylmethyläther*. Durch Methylierung von o-Nitro-p-kresol in CH_3OH mit $(CH_3)_2SO_4$. Kp.₃₀ 150°. — *o-Nitro-p-methoxyphenylbrenztraubensäure*, $C_{10}H_8O_6N$. Aus vorst. Verb., Oxalester und Na-Äthylat bei 35–40° (3 Tage). Aus äth. Lsg. mit Bzl. gefällt. Aus Bzl. gelbe Nadeln, die Krystallbzl. enthalten, der Formel $4C_{10}H_8O_6N, C_6H_6$ entsprechend. F. etwa 80°; verjagt man das Bzl. durch Erwärmen auf eine etwas niedrigere Temp., so werden die Krystalle undurchsichtig u. schm. dann bei 144–145°. Ll. in Ä., A. u. Eg., wl. in Bzl. Etwas l. in h. W.; daraus schwach grünlichgelbe Nadeln. NaOH löst mit tief purpurroter Farbe. Reagiert mit Phenylhydrazin; die entstandene Verb. schm. bei 157°. — *o-Nitro-p-methoxyphenyllessigsäure*, $C_9H_8O_5N$. Mit H_2O_2 . Aus 50% ig. CH_3COOH gelbe Nadeln, F. 157–158° unter lebhafter Zers. — *o-Azoxy-p-methoxyphenyllessigsäure*:



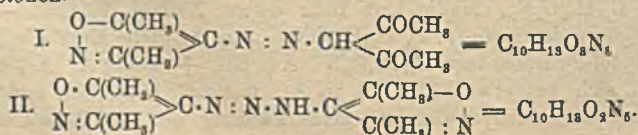
Durch Red. mit Zn + H_2SO_4 bei etwa 30°. Aus 50% ig. CH_3COOH derbe, bräunlichgelbe Nadeln, F. 173–174°. — *6-Methoxyindol-2-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_5N$ (XVII.). Durch Red. mit $Fe(OH)_2 + NH_4OH$. Aus sd. A. prismatische Nadeln, F. 196–197°; zerfällt einige Grade höher in CO_2 und 6-Methoxyindol. Aus Eg. durchsichtige Tafeln, die Krystall-Eg. enthalten. Die alkoh. Lsg. gibt beim Erwärmen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. HCl Rotfärbung, die beim Abkühlen fast verschwindet; Zusatz von $NaNO_2$ erzeugt eine tief grünblaue Färbung. — *6-Methoxyindol*, C_9H_8ON . Glänzende Blättchen, F. 91–92°. Schwacher, nicht unangenehmer Geruch, ähnlich wie Indol. Ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd Purpurfärbung, die beim Abkühlen nicht verschwindet. — *6-Methoxyindol-2-carboxyacetylamid*, $C_{16}H_{20}O_4N_2$. Krystallisiert gut aus Bzl., F. 123°. — *11-Methoxy-5-keto-4,5-dihydroindoldiazin*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 253° nach vorherigem Sintern. Mäßig l. in Aceton, weniger in A., noch weniger in Bzl. In neutraler oder alkal. Lsg. lebhaft blaue Fluorescenz. — *3-Methylindol-2-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_4N$. Aus dem Ester (vgl. Formel X.—XIII) — aus A. derbe Nadeln, F. 135° — mit methylalkoh. KOH. Aus verd. CH_3COOH Nadeln, F. 164°. — *3-Methoxy-4-methyl- α -chinolon*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (XV.). Aus A. Nadeln, F. 217°. Fast unl. in Ä. — L. in methylalkoh. KOH (25% ig) in der Kälte; eine krystallinische Substanz, die sich dann abscheidet, ist anscheinend ein K-Deriv. — *3-Methylindol-2-carboxyacetylamid*, $C_{16}H_{20}O_5N_2$. Mäßig l. in Bzl.: daraus Nadeln, F. 115°. — *5-Keto-7-methyl-4,5-dihydroindoldiazin*-(1:4), $C_{12}H_{10}ON_2$. Aus A. gelbe Krystalle, F. 210°. — *1,3-Dimethylindol-2-carbonsäure*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Aus Bzl. + wenig A. Krystallinisches Pulver; zers. sich bei etwa 213°. Ll. in A., fast unl. in k. Bzl. und PAe. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und HCl keine Färbung, erst auf Zusatz von $NaNO_2$

tritt eine rote Färbung auf, die langsam verschwindet. — *1,3-Dimethylindol-2-carboxyacetalylamid*, $C_{17}H_{24}O_3N_2$. Aus Bzl. + PAe. lange, haarförmige Krystalle, F. 110 bis 111°. — *1-Methylindol-2-carboxyacetalylamid*, $C_{16}H_{22}O_3N_2$. Aus Bzl. krystallisiert, F. 106—107°. — *2-Keto-1-methyl-2,3-dihydro-4-carbolin*, (*Ketomethylidihydronorharman*), $C_{12}H_{10}ON_2$ (XVI.). Aus viel h. A. lange Nadeln, F. 242°. In HCl-baltigem A. leichter l. Im allgemeinen leichter l. in organischen Lösungsmitteln als die Verb. vom F. 247° (s. o.); etwas l. in W. In saurer u. alkal. Lsg. blaue Fluorescenz. — *6-Methoxy-3-methylindol-2-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_3N$. Aus o-Nitro-p-tolylmethyläther analog der Synthese vgl. Formel (X.) bis (XIII.). Aus wenig A. farblose Krystalle, F. 128°. Ll. in A., wl. in Bzl., fast unl. in PAe. — *Freie Säure*, krystallinisches Pulver, F. 200—202° ohne Zers. — *6-Methoxy-3-methylindol*, (*Methoxysecatöl*). Durch Erhitzen der Säure auf 210°. F. 125°. Von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Sil. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und HCl eine bläulichgrüne Färbung, die auf Zusatz von mehr HCl gelblichgrün, beim Erwärmen blaurot und auf Zusatz von NaNO, tief bläulichviolett wird. Die Fichtenspankr. ist bläulichviolett. — *m-Methoxyphenylhydrazin*, $C_7H_{10}ON_2$. Aus Diazoniumchlorid des m-Anisidins mit SnCl, + HCl. Farbloses Öl, η_{sp}^{20} 166—168°. Nadeln, die bei Zimmertemp. wieder schm. — *6-Methoxy-2-carboxyindol-3-essigsäure*. In eine Lsg. von m-Methoxyphenylhydrazin und α -Ketoglutarsäure in A. leitet man einen raschen Strom HCl. Der entstandene Ester wird mit methylalkoh. KOH verseift. Aus verd. CH_3COOH Nadeln, F. 224—225°. Verliert beim Erhitzen CO_2 unter B. von 6-Methoxysecatöl. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1602—42. Okt. [10/3.] 1921. Oxford, DYSON PERRINS Lab., u. Huddersfield, DALTON Works.) SONN.

Grandmougin, *Über die Konstitution der Polysulfoderivate des Indigos*. *Tetra-sulfoindigo* liefert bei der Oxydation *Disulfoisatin*, das in konz. Lsg. durch Br in *5,7-Dibromisatin* und weiter in *Tribromanilin* vom F. 118° übergeführt werden kann. Es liegt demnach *Indigo-5,5',7,7'-tetrasulfosäure* vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 586—87. 10/10. [3/10.*] 1921.) RICHTER.

Eng. Grandmougin, *Über Octabromindigo*. Zur Darst. verwandelt man *Tetrabromanthranilsäure* nach dem Formaldehydverb. in ω -Cyanmethyltetrabromanthranilsäure, die bei der Verseifung das entsprechende Glycin liefert. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht hieraus das Acetat der *Tetrabromindoxylsäure*, das beim Erwärmen mit NH_3 unter Einblasen von Luft in *Octabromindigo* übergeht. Unl. in den üblichen Lösungsm., l. in Nitrobenzol, Benzoesäureester und Tetrachloräthan mit blauer Farbe. CrO_3 in Eg. oxydiert zu *Tetrabromisatin*. Durch Red. entsteht ein Leukoderiv., dessen gelbes Na-Salz wl. ist. Der Farbton der Indigoverb. ist merklich röter als der der Hexabromverb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 982—85. 21/11. [7/11.*] 1921.) RICHTER.

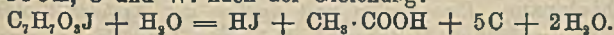
Gilbert T. Morgan und **Henry Burgess**, *Nichtaromatische Diazoniumsalze. Teil VII. Die Diazoreaktion in der Isoxazolreihe*. (VI. vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 697; C. 1921. III. 646.) Die Diazoniumgruppe im *Isoxazolring* ist ersetzbar durch Halogen und durch die Triazogruppe, aber nicht durch $-OH$, $-OC_2H_5$ - und $-SO_2H$ -Gruppe. — In alkal. Lsg. entsteht eine unbeständige *Iso-diazoverb.* — Die Red. des Diazoniumchlorids führt zu einem unbeständigen *4-Hydr-azinodimethylisoxazol*. — *Isoxazoldiazoniumsalze* kuppeln mit Basen, mit Phenolen und β -Diketonen.



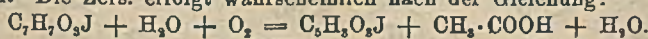
3,5-Dimethylisoxazol-4-azoacetylaceton (I). Aus A. gelblichorange, hexagonale Prismen, F. 115,5—116,5°. Sll. in k. Alkalilsgg., in HCl, Eg, und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Wl. in h. W., unl. in k. W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen; gibt mit FeCl₃ keine Färbung und mit Cu-Acetat kein Salz. — **4-Diazoamino-3,5-dimethylisoxazol (II).** Aus einem Gemisch gleicher Teile Aceton u. PAe. durchsichtige, hexagonale Prismen; in Berührung mit der Mutterlauge gehen die Prismen in kleine, undurchsichtige Oktaeder über. F. 179—180°. L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe., l. in h. W. und wss. Alkali. — **4-Jod-3,5-dimethylisoxazol, C₈H₁₀ONJ.** Durch wiederholte Dampfdest. gereinigt. Hellgelbe Nadeln, F. 52,5 bis 54°. Sll. in Ä., Aceton, Chlf. und Bzl., weniger ll. in A. u. h. W. Außerordentlich stark flüchtig. Enthält in geringer Menge ein Nebenprod., goldgelbe Nadeln, F. 181—182°, jodfrei. In reinem Zustand ist die J-Verb. fast geruchlos, greift aber die Augenschleimhäute an. — **4-Hydrazino-3,5-dimethylisoxazol.** Durch Red. mit SnCl₂ + HCl. Mit Chlf. aus der alkal. Lsg. extrahiert. Hellgrüne, feste Substanz, F. 65—72°. Geruch ähnlich wie Dimethylisoxazol. — **4-p-Nitrobenzylidenhydrazino-3,5-dimethylisoxazol, C₁₃H₁₄O₂N₄.** Aus A. granatrote, stark lichtbrechende Prismen, F. 183—184°. L. in Ä., A., Chlf., Bzl. und Aceton. Gibt in Acetonlsg. mit konz. NaOH eine intensive grünblaue Färbung. Beim Vers., die Diazoniumgruppe durch die OH- oder SO₂H-Gruppe zu ersetzen, wurden durchsichtige Tafeln oder dünne Nadeln, F. 139—140°, mit demselben N-Gehalt wie Aminodimethylisoxazol erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1546—49. Okt. [13,8.] 1921. Edg-baston, Univ. of Birmingham.)

SONN.

John Norman Collie und Amy Ada Beatrice Reilly, Ein neuer Typus einer Jodverbindung. Bei der Behandlung des gelben Ba-Salzes von Diacetylaceton (aus Dimethylpyron) in alkoh. Suspension mit J scheidet sich, nachdem erst Lsg. erfolgt ist, das Ba-Salz einer Jodverb. von der Zus. C₇H₇O₃J aus; Vf. geben letzterer nebensteh. Formel. Mit überschüssigem CaOCl₂ entsteht ein Nd. von CaCO₃, dessen Menge 3 Atomen C entspricht. Beim Erhitzen mit sehr verd. H₂SO₄ unter Rückfluß zers. sich die Verb. langsam unter B. von CH₃-COOH, HJ und einer Substanz, die mit konz. H₂SO₄ verkohlt, FEHLINGSche Lsg. reduziert u. mit C₆H₅-NH-NH₂ einen Nd. gibt. Mit W. auf 130—140° erhitzt, zers. sich die Verb. fast quantitativ in HJ, CH₃-COOH, C und W. nach der Gleichung:



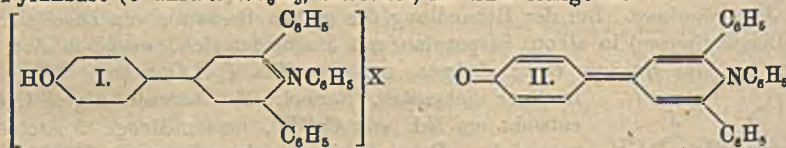
Läßt sich mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titrieren; einbasisch. Löst sich in h., konz. H₂SO₄ unverändert auf; ist die Säure etwas verd., so wird J frei. Mit Br in Chlf. entwickelt es HBr, und der Rückstand gibt beim Kochen mit A. Bromoform. Mit FeCl₃ entsteht ein tiefpurpurroter Nd. KMnO₄ wird in der Kälte sofort entfärbt. Mit einem Gemisch von AgNO₃ u. HNO₃ werden 95% des J in AgJ übergeführt. Wenn die Verb. rein und trocken ist, wirkt das Licht nur wenig auf sie ein; bei Ggw. von Feuchtigkeit wird sie aber rasch zers. unter B. von beträchtlichen Mengen CH₃-COOH. Die Zers. erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die Verb. C₇H₇O₃J könnte nach Vf. die Formel: $O : C \left\langle \begin{array}{c} J \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} : C : O$ haben. Nach der Behandlung mit absol. A. kann man den orangeroten Nd. aus Eg-Lsg. durch Zusatz von W. in kleinen Krystallen abscheiden; sie färben sich beim Erhitzen braun und zers. sich heftig bei 185—190° unter Freiwerden von J. Die Verb. ist gegen Lackmus sauer; ll. in NaOH-Lsg. — Verb. C₇H₇O₃J. Man zers. das ausgeschiedene Ba-Salz, ohne zu filtrieren, mit verd. HCl. Macht man die

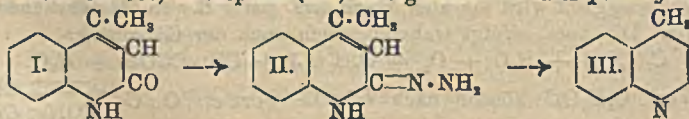
Mutterlauge alkal., dest. den A. und säuert an, so fällt noch eine kleinere Menge aus. Aus verd. A. oder Eg. zuerst als voluminöse Abscheidung nadelförmiger Krystalle, die sich allmählich in kleine, körnige Krystalle umwandeln. — *Ba-Salz*, $(C_7H_6O_2J)_2Ba, 2H_2O$. Bei der Behandlung des Ba-Salzes aus Dimethylpyrrol mit J. Nadeln, unl. in W. Gibt beim Erhitzen J ab. — $(C_7H_6O_2J)_2Ba$. Aus $C_7H_7O_2J$ u. $Ba(OH)_2$; der Überschuß wird durch Einleiten von CO_2 entfernt. Lange, weiße Nadeln, die im Vakuum über H_2SO_4 citronengelb werden. — *Ag-Salz* und *Pb-Salz*, nur wenig l. in h. W. — *Acetylderiv.*, $C_7H_6O_2J(CO \cdot CH_3)$. Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 . Aus A. körnige Krystalle, F. 68,5°. Mit $FeCl_3$ keine Färbung; gegen Lackmus sauer. Kann ohne Zers. dest. werden. Färbt sich beim Aufbewahren citronengelb, schließlich orange. — *Phenylhydrazinderiv.*, $C_7H_7OJ(N_2H \cdot C_6H_5)_2, 3H_2O$. In w. A. gel., mit $C_6H_5NHNH_2$ versetzt. Läßt sich aus Eg. umkrystallisieren. Färbt sich beim Erhitzen rasch braun und zers. sich plötzlich unter 100°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1550—54. Okt. [9/7.] 1921. London, Gower Street, University College.) SONN.

W. Diltthey, *Chinodihydropyridine*. (Über arylisierte Pyridine. III.) (II. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 102. 209; C. 1921. III. 1122.) Die B. tieffarbiger Anhydrobasen konnte bisher in der Pyridinreihe nicht verwirklicht werden. Vf. hat jetzt gefunden, daß die gesuchten Verb. erhältlich sind, wenn man den N mit einem aromatischen Rest verknüpft. Dies geschieht durch Einw. von Anilin auf die betreffenden Piryliumsalze. Die Pyridiniumsalze sind beständiger als die Piryliumsalze; sie sind gegen Leitungswasser beständig, liefern aber mit NH_3 die Anhydrobase. Die hier beschriebene Pyridanbase ist rot, ihr Salz schwach gelb, während die Pyranbase (O anstatt NC_6H_5) violettrot, ihr Salz orange ist.



1,2,6-Triphenyl-4-p-oxypyridiniumchlorid (I). Gelbliche Speere aus verd. A. + HCl, bei 340° noch nicht geschmolzen (Rötung). — 1,2,6-Triphenyl-4-chinopyridan, $C_{29}H_{21}ON$ (II). Gelbrote Nadeln aus verd. A., Chlf. oder Pyridin. F. 302°; wl. in W., keine Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 57—59. 14/1. 1922. [17/11. 1921.] Erlangen, Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

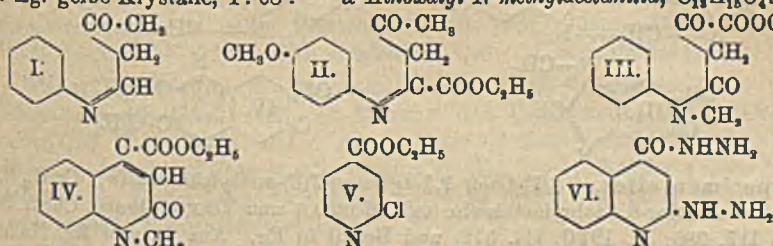
Ernst Thielepape, *Erweiterung und Ausbau der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode*. [I. (vorläufige Mitteilung.)] Bei Verss., die bisher nur auf Ketone u. Aldehyde angewandte Methode der Red. mittels Hydrazin (L. WOLFF, LIEBIGS Ann. 394. 86; C. 1913. I. 249; KISHNER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 65. 849; C. 1912. I. 2025; II. 1925; STAUDINER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2197; C. 1911. II. 594) auf beliebige CO-Gruppen auszudehnen, wurde 2 Lepidon (I.) über das Hydrazon (II.) (MARCKWALD und CHAIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1895; C. 1900. II. 339) in Lepidin (III.) übergeführt. — 2-Lepidinhydrazon (II.),



aus Chlorlepidin mit Hydrazinhydrat beim Kochen oder aus Lepidon u. Hydrazinhydrat im Rohr bei 200°, F. 148° (MARCKWALD und CHAIN 145—147°) aus W., dann Bräunung und ab 220° schwache Gasentw.; auch im Glühröhrchen, Geruch nach NH_3 und Lepidin. Beim Erhitzen mit KOH 72 Stdn. auf 150—180° B. von Lepidin, ebenso beim Zutropfen von 10%iger $CuSO_4$ -Lsg. zu der Lsg. in sd. W.

unter lebhafter N-Entw.; noch lebhaftere Zers. bei Ggw. von FeCl_3 . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 136—38. 14/1. 1922. [27/10. 1921.] Hamburg.) BENARY.

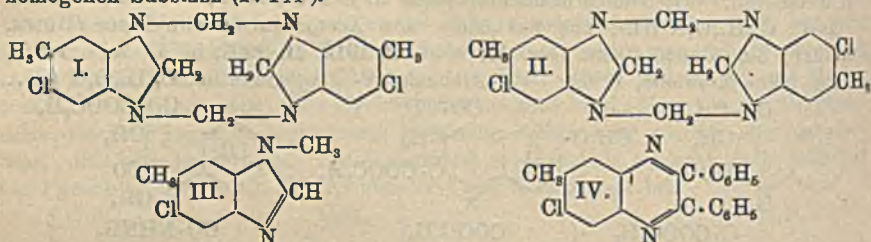
Ernst Thielepape, Zur Synthese von 4 substituierten Chinolinen und von Chinolin-4-carbonsäuren. (Chinolinreihe, I. Mitteilung.) Die Darst. eines Chinolins aus dem Kondensationsprod. von Anilin mit Formylaceton (I.) gelang nicht, ebenso nicht aus Verb. (II.). Das Ausbleiben des Ringschlusses wird auf die räumliche Konfiguration zurückgeführt, vermutlich liegen die Verbb. als trans-Formen vor. Ein Vers., (I.) durch Ultrastrahlen in eine ringschließende cis-Form überzuführen, war ohne Erfolg. — N-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäure und 2-Chlorcinchoninsäureester wurden aus (III.) erhalten. — Anil, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$ (I.), aus Na-Formylaceton und Anilin in W. und Ä. und Essigester gewaschen, farblos, nach Dest. an der Luft gelb und schließlich grasgrün. Aus Chlf. Tafeln, F. $91,5^\circ$, nach Dest. im Hochvakuum F. ca. 61° . Nach dem Schmelzen wird die Verb. wieder fest und schm. dann bei $91,5^\circ$. Auch beim Umkrystallisieren der Verb., F. 61° , aus A., Ä., etc. sofortige Umwandlung. Die Art der Isomerie ist noch unbestimmt. Phenylisocyanat gibt Diphenylharnstoff, mit Benzoylchlorid B. von Benzanilid, mit Eg. von Acetanilid. Mit Semicarbazidchlorhydrat Krystalle aus A., F. ca. 243° (Zers.). — Anil, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (II.), aus p-Anisidin und Acetonoxalsäureäthylester (MUMM, BERGELL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3040; C. 1912. II. 1905) in Ä. aus niedrig sd. Lg. gelbe Krystalle, F. 68° . — α -Äthoxalyl-N-methylacetanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}$ (III.),



beim Zutropfen von Oxalester zu N-Methylacetanilid in Ggw. von Na-Äthylat, dann Zugabe von konz. H_2SO_4 in Ä. Öl, das Krystalle absetzt, aus verd. A. F. $84,5^\circ$ (korr.). — N-Methyl-2-chinolon-4-carbonsäureäthylester, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (IV.), beim Eintragen von (III.) in konz. H_2SO_4 bei -15° , dann Stehen bei Zimmertemp. Aus verd. A., F. $134-135^\circ$, wird beim Kochen mit NaOH zur Säure verseift, umgefällt, F. 251 bis 252° (vgl. A. KAUFMANN, ALBERTINI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3787; C. 1909. II. 1751). — 2-Chlorcinchoninsäureäthylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$ (V.), beim Eintragen von (IV.) in ein Gemisch von POCl_3 und PCl_5 bei 70° ; ab 80° HCl-Entw., ab 100° Rotfärbung. Nach 3 Stdn. Sieden auf Eis gegossen, aus 50% ig. A. gelbe Krystalle, F. $64,5^\circ$. — 2-Chlorcinchoninsäure (CAMPS, Arch. der Pharm. 237. 687; C. 1900. I. 427) entsteht analog aus 2-Oxycinchoninsäure als weiße Abscheidung, aus Sodalsg. gefällt, zers. sich unter Schäumen bei ca. $198-202^\circ$. — 2-Hydrazinocinchoninsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, aus der Säure mit Hydrazin 4 Stdn. auf dem Wasserbade. Mit HCl kongosauer gemacht. Aus H_2SO_4 -haltigem W. gelbe Krystalle, backt ab 290° zusammen, schm. bei 305° noch nicht. — 2-Hydrazinocinchoninsäurehydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (VI.), beim Kochen von (IV.) mit Hydrazin 2 Stdn. Aus A. farblose oder schwach rötliche Krystalle. Ab 190° Bräunung, ab 215° Sintern, F. $228-229^\circ$ (Gasentw.). L. in h. W., A. und Tetralin, weniger in h. Bzl., kaum in Chlf. — Cinchoninsäurehydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$, beim Erhitzen von Cinchoninsäureester mit Hydrazinhydrat 2 Stdn. auf 110° . Aus Bzl., Chlf. oder Tetralin, F. $154,5^\circ$, ll. in h. W., merklich in k., wl. in sd. Ä., l. in k. Mineralsäure und NaOH. — Jodcinchoninsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NJ}$, aus 2-Chlorcinchoninsäureester (V.) mit KJ, amorphem P und ca. 45% HJ 3 Stdn. auf dem Wasserbade (vgl. BYVANCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

31. 2153; C. 98. II. 817), dann $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Ölbade (150°). Mit Soda alkalisiert, filtriert, mit H_2SO_4 kongosauer gemacht, gelbliche Flocken, aus W. oder A. fast farblose Krystalle. Bei 180° Bräunung, ab 190° Sintern, F. $195-196^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 127—35. 14/1. 1922. [27/10. 1921.] Hamburg) BENARY.

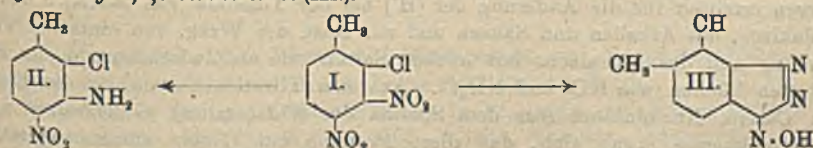
Gilbert T. Morgan und William Arthur Percival Challenor, *Orthochlor-dinitrotoluole. Teil III. Basen aus 2-Chlor-4,5-dinitrotoluol.* (II. vgl. MORGAN u. JONES, Journ. Chem. Soc. London 119. 187; C. 1921. I. 893.) Aus 6-Chlor-3,4-toluylendiamin und CH_2O entstehen in neutraler Lsg. 2 isomere Tetramethylenbis-6-chlor-3,4-toluylendiamine (I. u. II.); in saurer Lsg. wird 5-Chlor-1,6-dimethylbenzimidazol (III) gebildet; letztere Verb. erhielten Vff. auch durch Kond. von 6-Chlor-3-N-methyl-3,4-toluylendiamin u. $HCOOH$. Das o-Diamin wurde mit α -Diketonen und Orthochinonen kondensiert. — Bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf 6-Chlor-4,5-dinitrotoluol (vgl. MORGAN und DREW, Journ. Chem. Soc. London 117. 786; C. 1920. III. 512) entsteht ein Gemisch von 6-Chlor-4-nitro-m-toluidin (73%) u. 6-Chlor-3-nitro-p-toluidin, F. 165° (27%); dies Gemisch macht auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A., PAe. (Kp. $80-90^\circ$) oder Eg. den Eindruck einer homogenen Substanz (F. 144°).



Experimentelles. 6(7)-Chlor-2,3-diphenyl-7(6)-methylchinoxalin, $C_{21}H_{15}N_2Cl$ (IV.). Aus 6-Chlor-3,4-toluylendiamin (vgl. MORGAN und DREW, Journ. Chem. Soc. London 117. 786; C. 1920. III. 512) und Benzil in Eg. Aus A. und Eg. Nadeln, F. $148,5^\circ$. Mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. Ll. in h. PAe. (Kp. $80-100^\circ$), all. in Bzl. u. Chlf. — 6(7)-Chlor-7(6)-methylchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl \cdot 2H_2O$. Aus Diamin u. dioxyweinsäurem K. Die schwach grünlichgelben Nadeln krystallisieren aus W., das wenig A. u. HCl enthält. F. 173° unter Zers.; F. der wasserfreien Säure bei 165° . Mit konz. H_2SO_4 Orangefärbung. — 10-Chlor-9-methyl- α,β -naphthaphenazin, $C_{17}H_{11}N_2Cl$. Aus Diamin und β -Naphthochinon in Eg.-Lsg. Aus Bzl. bräunlichgelbe Krystalle mit purpurrotem Reflex oder aus Eg. in braunen Nadeln, F. 213° . Mit konz. H_2SO_4 eine intensive Purpurfärbung. — 6(7)-Chlor-7(6)-methylcamphan-chinoxalin, $C_{17}H_{19}N_2Cl$. Aus Diamin u. Campherchinon in alkoh. Lsg. Aus verd. A. Nadeln, F. 124° . Mit konz. H_2SO_4 Gelbfärbung. $[\alpha]_D^{20} = +27,9^\circ$ (in A.) — Tetramethylenbis-2-chlor-4,5-diaminotoluole (I. und II.), $C_{18}H_{18}N_4Cl_2$. Aus Diamin in alkoh. Lsg. und 40% ig. CH_2O . Der nach einigen Min. entstehende Nd. krystallisierte aus Bzl. Krystalle vom F. 225° ; Ausbeute 82% . Die isomere Verb. extrahierte man aus der alkoh. Mutterlauge nach dem Verd. mit W. Sublimiert, nach dem Umkrystallisieren aus W., bei 170° und schm. vollständig bei 175° . — Beide Verb. entwickeln mit Säuren CH_2O . — 5-Chlor-1,6-dimethylbenzimidazol, $C_8H_7N_2Cl$ (III.). Aus Diamin in A. u. CH_2O bei Ggw. von konz. HCl; man erhitzte die braune Lsg. 30 Min. am Rückflußkühler. Nach dem Übersättigen mit Alkali ausgeäthert. Hellgelbes Öl, Kp. $340-345^\circ$. Aus Bzl. und PAe. Nadeln, F. 154° . Ll. in A. und Chlf., fast unl. in Ä. und PAe. — 5-Chlor-6-methylbenzimidazol, $C_8H_7N_2Cl$. Das Diamin wurde 2 Stdn. mit 80% ig. $HCOOH$ auf 100° erhitzt, die Base mit NH_4OH freigemacht. Aus h. W. Nadeln, F. 189° . Ll. in Ä., A., Aceton und h. W., fast unl. in k. Chlf. — Formiat, $C_8H_7O_2N_2Cl$. Aus W. feine Nadeln.

F. 135°. — *6-Chlor-3-N-methyl-3,4-toluylendiamin*, $C_8H_{11}N_2Cl$. Durch Red. von *6-Chlor-4-nitro-N-methyl-m-toluidin* mit Zn-Staub u. 75%ig. A. bei Ggw. von etwas NH_4Cl . In viel, etwas alkal. gemachtes W. gegossen. Durch Sublimation im Vakuum gereinigt; Nadeln, F. 60°. Gibt mit $HCOOH$ oder CH_2O in neutraler Lsg. *5-Chlor-1,6-dimethylbenzimidazol* (s. o.). — Mit CH_2O in saurer Lsg. entsteht das *Dichlorhydrat* der Base $CH_3 \cdot C_6H_2Cl : [N(CH_3)]_2 : CH_2, 2HCl = C_{10}H_{15}N_2Cl_2$. Man leitete HCl in die äth. Lsg. der Base. Aus h. Chlf. Nadeln, F. 140° unter Zers. Die mit Alkali freigemachte Base $CH_3 \cdot C_6H_2Cl : [N(CH_3)]_2 : CH_2, H_2O$ krystallisiert aus Ä. oder PAe. (Kp. 80–100°) in rhomboedrischen Tafeln, F. 100°. — *5-Chlor-1-phenyl-6-methylbenzimidazol*, $C_{14}H_{11}N_2Cl$. Aus *6-Chlor-3-N-phenyl-3,4-toluylendiamin* und $HCOOH$. Aus A. und dann aus PAe. (Kp. 80–90°) krystallisiert, Nadeln, F. 100°. — Mit F. R. Jones. *6-Chlor-m-toluidin*. F. 85°. — 1. Aus *2-Chlor-5,6-dinitrotoluol* über *6-Chlor-3-nitro-o-toluidin* und *2-Chlor-5-nitrotoluol*. — 2. Aus *p-Toluolsulfon-o-toluidid* (F. 108°). Durch Einw. von HNO_3 (D. 1,4) bei 60–70° auf eine Suspension in W. entsteht *p-Toluolsulfon-5-nitro-o-toluidid*; aus A. krystallisiert, F. 172°. Mit konz. H_2SO_4 durch Erwärmen auf dem Wasserbad verseift, das gebildete *5-Nitro-o-toluidin* (aus h. W. krystallisiert, F. 130°) in *2-Chlor-5-nitrotoluol* übergeführt. — *6-Chlor-m-acetoluidid*. Aus PAe. krystallisiert, F. 92°. — *6-Chlor-4-nitro-m-toluidin*. 5 g der Acetylverb. mit einem Gemisch von je 4 ccm HNO_3 (D. 1,4 und 1,5) bei Zimmertemp. (16 Stdn.) nitriert. Aus A. krystallisiert, F. 113°. Die Acetylgruppe durch vorsichtiges Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 130° abgespalten. Aus A. gelbe Prismen, F. 158–159°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1537–46. Okt. [13/8.] 1921. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

Gilbert T. Morgan und Thomas Glover, *Orthochlorädnitrotoluole*. Teil IV. *2-Chlor-3,4-dinitrotoluol*. (III. vgl. MORGAN und CHALLENGER, Journ. Chem. Soc. London 119. 1537; vorst. Ref.). Aus *2-Chlor-3,4-dinitrotoluol* (I.) und NH_3 oder $C_6H_5NH_2$ entsteht *2-Chlor-4-nitro-m-toluidin* (II.) bzw. *2-Chlor-4-nitro-N-phenyl-m-toluidin*. — Hydrazinhydrat reagiert mit I. in alkoh. Lsg. unter B. von *4-Chlor-1-oxo-5-methyl-1,2,3-benzotriazol* (III.).



Experimentelles. Das Gemisch von *3,4-Dinitro-* und *4,5-Dinitroaceto-o-toluidid* — durch Nitrierung von *4-Nitroaceto-o-toluidid* — wurde hydrolysiert und die Isomeren voneinander getrennt. Man erhitze 92 g der Mischung mit 360 ccm konz. H_2SO_4 + 720 ccm W. 6 Stdn. auf dem Wasserbad. Beim Umkrystallisieren des beim Abkühlen abgeschiedenen Nd. (42 g) aus absol. A. (2-mal) und dann aus 50%ig. A. (2-mal) wurden 32 g reines *3,4-Dinitro-o-toluidin*, F. 130°, erhalten. Das saure Filtrat lieferte beim Verd. mit W. 17 g rohes *4,5-Dinitro-o-toluidin*; daraus durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. 13 g reines Prod. vom F. 190°. — *3,4-Dinitroaceto-o-toluidid*, $C_9H_7O_4N_2$. Mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. H_2SO_4 . Aus CH_3COOH gelblichweiße Nadeln, F. 186°. — *4,5-Dinitroaceto-o-toluidid*. Nadeln, F. 180°. — *2-Chlor-3,4-dinitrotoluol*, $C_7H_5O_2N_2Cl$ (I.). Das Rohprod. wurde mit PAe. (Kp. 80°) extrahiert, das beim Einengen erhaltene Öl, das beim Abkühlen erstarrte, wiederholt aus Eg.-Lsg. bei 60° durch Zusatz von W. bis zur Trübung und Abkühlen abgeschieden. Nadeln, F. 89°. — Ll. in Aceton, Bzl., Chlf. u. Eg., weniger ll. in PAe. Gibt mit wss. und alkoh. NaOH und alkoh. NH_3 Farbbrk. — *2-Chlor-4-nitro-m-toluidin*, $C_7H_7O_2N_2Cl$ (II.). Eine Lsg. von *2-Chlor-3,4-dinitrotoluol* in etwa 60 Tln., mit NH_3 gesättigtem A. wurde 14 Tage aufbewahrt; mit W. verd.

Aus verd. A. goldgelbe Nadeln, F. 105°. Ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., weniger ll. in PAe. Gibt mit alkoh. NaOH eine tief orangerote Färbung. — 2-Chlor-4-Nitro-N-phenyl-m-toluidin, $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$. Die Cl-Verb. wird in alkoh. Lsg. 20 Stdn. mit Anilin unter Rückfluß erhitzt. Aus A. und dann aus PAe. (Kp. 80°) kristallisiert. Aus verd. A. orangerote Nadeln, F. 95°. Ll. in Aceton, Chlf., Bzl. u. A., weniger l. in PAe. Die h. Lsg. in konz. H_2SO_4 wird nacheinander violett, purpurrot, tiefrot und schließlich braunschwarz. Entsteht auch aus 2-Chlor-4-nitro-m-toluidin u. Brombenzol bei Ggw. von K_2CO_3 u. einer Spur Kupferjodür. — 2-Chlor-1-oxy-5-methyl-1,2,3-benzotriazol, $C_7H_5ON_2Cl$ (II.). Aus dem Hydrazinsalz — aus absol. A. Nadeln, die sich bei 218—225° zers. — mit HCl. Aus verd. A. hexagonale Tafeln, die sich bei 208° dunkel färben und bei 210—212° unter starker Zers. schm. Wl. in k. W., ll. in A.; das Hydrazinsalz war sl. in W. und wl. in A.; es verpuffte beim Erhitzen. — 2-Chlor-3,4-toluylendiamin, $C_7H_9N_2Cl$. Durch Red. von 2-Chlor-4-nitro-m-toluidin in verd. A. mit Zn-Staub bei Ggw. von NH_4Cl . Aus PAe. (Kp. 80°) hellbraune Nadeln, F. 55—56°. Sl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. Oxydiert sich in alkoh. Lsg. rasch durch den Luftsauerstoff. — 5-Chlor-2,3-diphenyl-6-methylchinoxalin, $C_{21}H_{15}N_2Cl$. Aus Diamin und Benzil durch Kochen der alkoh. Lsg. Aus A. gelblichweiße Nadeln, F. 143°. Gibt mit k., konz. H_2SO_4 Rotfärbung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1700—1706. Nov. [5/10.] 1921. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

Carl L. A. Schmidt, *Änderungen in der H^+ - und OH^- -Konzentration, die sich bei der Bildung von einigen zusammengesetzten Proteinen ergeben.* (Vgl. T. B. ROBERTSON, Journ. Biol. Chem. 13. 499; C. 1913. I. 940.) Da bei früheren Verss. zur B. zusammengesetzter Proteine keine Messungen zur Ermittlung der wahren Acidität der Lsg. vorgenommen worden waren, benutzt Vf. die Best. der $[H^+]$ mittels der Gaskette, um, wenn möglich, das Aussalzen jedes der beiden Proteine von der Fällung eines zusammengesetzten Proteins zu unterscheiden. Da die exakte Acidität ein sehr bedeutender Faktor bei der B. der letzteren ist, dient ihre Best. als Kriterium bei der Wiederholung ihrer Darst. Zunächst werden Kurven ermittelt für die Änderung der $[H^+]$ bei der Titration von sauren u. alkal. Globinslgg. mit Alkalien und Säuren und zur Best. der Wrkg. von einfacher Verdünnung und des Aussalzens mit solchen Salzen, die als Zwischenprodd. der Rk. auftreten können wie KCl und NH_4Cl . Aus den Titrationskurven für die Einw. von Casein, Nucleinsäure (aus dem Sperma des Südseesalms), Gallensalzen und Deuteroalbumose ergab sich, daß diese Proteine mit Globin zusammengesetzte Proteine bilden, die teils bei einer bestimmten Acidität gefällt werden, teils l. sind. (Journ. Biol. Chem. 25. 63—79. [26/2. 1916.] Berkeley, RUDOLPH SPRECKELS Physiological Lab., Univ. of California.) BEHRLE.

Walter Jones und Hildegard C. Germann, *Hydrolyse von Hefenucleinsäure mit Ammoniak.* Bei der Einw. von Duodenalsaft auf Hefenucleinsäure, bezw. bei der Hydrolyse von Hefenucleinsäure in ammoniakalischer Lsg. erhielten THANNHAUSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 329; C. 1914. II. 498), bezw. THANNHAUSER u. DORFMÜLLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 259; C. 1916. I. 482) eine Triphosphonucleinsäure der Formel $C_{22}H_{49}O_{22}N_{15}P_3$, die ein Brucinsalz vom F. 200—205° gab. Letztere Säure lieferte bei der Hydrolyse Guanosin, Adenosin u. Cytidin. Da Vf. schon längere Zeit an Verss. über die Hydrolyse von Hefenucleinsäure in ammoniakalischer Lsg. arbeiten, geben sie eine gedrängte Aufstellung einiger ihrer Ergebnisse gegenüber den Befunden von THANNHAUSER. Sie zeigen, daß die linksdrehende Triphosphonucleinsäure, wie auch Eigenschaften und Analyse ihres Brucinsalzes mit den Daten von Guanylsäure und deren Brucinsalz (F. 200—205°) übereinstimmen. Ein Trinucleotid, des Gruppen von Guanin ($C_5H_5ON_6$), Cytosin ($C_4H_5ON_3$) und Adenin ($C_5H_5N_6$), enthält, dürfte auch nur 13 N-Atome aufweisen

gegenüber den 15 der Triphosphonucleinsäure. Guanylsäure liefert bei der Hydrolyse nur ein Nucleosid, Guanodin, während THANNHAUSER angibt, drei erhalten zu haben. Werden seine Ergebnisse sorgfältig geprüft, so ist zu ersehen, daß er neben Guanodin weder Adenosin noch Cytidin, sondern zwei Pikrate erhielt, von denen das eine Pikrinsäure sein könnte, was die Stickstoffbest. anlangt.

Eingehende Verss. ergaben, daß die Zers. der Einwirkungsprodd. von NH_3 auf Hefenucleinsäure im Autoklaven mit steigender Temp. rasch zunimmt. Bei 175 bis 180° (nach LEVENE, JACOBS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3154; C. 1911. I. 236; vgl. folg. Ref.) wurde ein schwarzer Teer gebildet, bei 145° ist alle Phosphorsäure in Freiheit gesetzt und die B. der Nucleoside vollständig, während 115° die geeignete Temp. zur Erzielung von Nucleotiden ist. Deshalb wurden die Verss. mit 2,5%ig. NH_3 bei 115° durchgeführt. Der Autoklaveninhalt bestand zu einem beträchtlichen Teil aus den Ammoniumsalzen zweier Dinucleotide, die durch Behandlung mit A. getrennt werden konnten in eine Guanin-Cytosinfraktion u. eine Adenin-Uracilfraktion. Erstere lieferte, nach Spaltung der durch Pb-Acetat erhaltenen Pb-Verb. mittels H_2S , eine Substanz, die ein Brucinsalz vom F. 200—205° bildete, das unzweifelhaft das Brucinsalz der Guanylsäure und identisch mit dem Brucinsalz von THANNHAUSERS Triphosphonucleinsäure ist. Aus der zweiten Fraktion wurde das Adeninuracildinucleotid isoliert. (Journ. Biol. Chem. 25. 93—102. [1/4. 1916.] Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) BEHRLE.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, *Notiz über die Hydrolyse von Hefenucleinsäure im Autoklaven*. In einer früheren Veröffentlichung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3154; C. 1911. I. 236) hatten Vff. bei Angabe der Reaktionstemp. die Temp. des Ölbadest. mitgeteilt, in dem der Autoklav erhitzt worden war. Dies wurde klargestellt in den Anweisungen in ABDERHALDENS Handb. biochem. Arbeitsmethoden, 1911. V. 492. Es wurde dort festgelegt, daß die Temp. von 135° zur Hydrolyse im verschlossenen Gefäß ausreicht, wodurch die Ergebnisse von JONES u. GERMANN (vgl. vorst. Ref.) mit denen der Vff. im Wesen übereinstimmen. (Journ. Biol. Chem. 25. 103. [18/4. 1916.] ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) BEHRLE.

Jacques Loeb, *Das Donnansche Gleichgewicht und die physikalischen Eigenschaften der Proteine*. IV. (III. vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 827; C. 1921. III. 1167.)

1. Suspensionen fein gepulverter Gelatine in W. zeigen auf Zusatz verschiedener Mengen von Säuren, z. B. H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , dieselben Änderungen in ihrer Viscosität wie die Lsgg. der entsprechenden Salze der Gelatine vom gleichen pH .

Die EINSTEINSche Formel $\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) \frac{100}{V} = C$ gibt nur dann richtige Werte,

wenn das Vol. der gequollenen Gelatine (V) klein ist. Besser werden die Beziehungen zwischen Viscosität und Vol. durch die Formel von ARRHENIUS wiedergegeben. — 2. Der quantitative Unterschied der Viscositäten von Gelatineslgg. u. Gelatinesuspensionen wird dadurch erklärt, daß das relative Vol. der Gelatine in den letzteren beträchtlich größer ist als in den Lsgg. Fügt man nämlich zu isoelektrischen Gelatineslgg. nach verschiedenen Zeiten Säure hinzu, so steigt die Viscosität um so höher an, je später der Zusatz der Säure erfolgte. — 3. Da isoelektrische Gelatine nicht ionisiert ist, kann das große Vol. nicht von einer Hydratation der Gelatineionen herrühren. Es wird angenommen, daß dieses hohe Vol. der Gelatineslgg. durch die Existenz submkr. Stückchen fester Gelatine verursacht wird, die W. einschließen, deren relative Menge durch das DONNANSche Gleichgewicht bestimmt wird. Dadurch würde auch erklärt werden, warum der Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität der Gelatineslgg. demjenigen auf die Viscosität der Gelatinesuspensionen ähnlich ist. — 4. Lsgg. und Suspensionen von Casein-

chlorid verhalten sich analog. Da Caseinlsgg. keine Neigung zur Gallertenb. zeigen, kann der Einfluß von Elektrolyten auf ihre Viscosität nicht einem 2. Viscositätstypus zugeschrieben werden. Sie ist in der Hauptsache auf die Quellung von festen Caseinteilen zurückzuführen. Die Zersplitterung derselben in kleinere Partikel, die keine Quellungsfähigkeit mehr besitzen, vermindert die Viscosität. — 5. Daraus ergibt sich, daß Proteine echte wss. Lsgg. bilden können, die jedoch neben freien Ionen und Molekülen größere submkr. Aggregate enthalten. Diese vergrößern durch mechanischen Einschluß von W. das Vol. und die Viscosität der Lsg. — 6. Für die Viscosität der Proteinlsgg. sind also 2 Faktoren maßgebend einerseits die freien Ionen und Moleküle, andererseits die submkr. festen Teilchen. Die von den ersten Bestandteilen herrührende Viscosität ist von ähnlicher Größenordnung wie die der kristalloiden Lsgg. und wird daher die allgemeine Viscosität genannt; die durch den 2. Faktor bedingte Viscosität ist von beträchtlich höherer Größenordnung und wird als die spezielle Viscosität der Eiweißlsgg. bezeichnet. Bei gewöhnlicher [H] und Temp. herrscht in Lsgg. von Eialbumin und Metallcaseinaten die 1. Art vor; in Eialbuminlsgg., deren $p_H < 1$ ist, wird die Viscosität dagegen in der Hauptsache von den größeren Aggregaten bestimmt. Dasselbe gilt für Lsgg. von Gelatine und Säuresalzen des Caseins. In Gelatinelsgg. ist die spezielle Viscosität größer als in Caseinlsgg. (Journ. Gen. Physiol. 4. 73—95. 20/9. [14/7.] 1921. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Research.) OHLE.

Jacques Loeb, *Die Beziehungen zwischen osmotischem Druck und der Viscosität von Gelatinelösungen.* (Vgl. Journ. Gen. Physiol. 3. 691; C. 1921. III. 1166.) Der osmotische Druck 1%ig. Gelatinelsgg. steigt mit steigender p_H , hat bei p_H ca. 3,8 ein Maximum (über 500 mm W.) und fällt bei weiterer Zunahme von p_H steil ab. 1%ig. Gelatinelösungen dagegen zeigen praktisch keinen osmotischen Druck. Eine 0,5%ig. Gelatinelsgg., der 0,5% fein gepulverter Gelatine zugefügt worden ist, hat einen osmotischen Druck, der für jeden entsprechenden p_H -Wert etwa halb so groß ist wie für die 1%ig. Lsg. — Das umgekehrte Bild erhält man beim Studium der Viscositätsänderungen. Die Viscosität ist um so größer, je mehr feste Gelatine die Fl. enthält. Die Maxima für die einzelnen %-Verhältnisse zwischen fester und gel. Gelatine liegen bei verschiedenen, nicht bei den gleichen p_H -Werten. Bei p_H ca. 3,7 haben alle untersuchten Mischungen nahezu die gleiche Viscosität. Bei höheren p_H -Werten tritt dann eine Umkehrung der Viscositätsverhältnisse ein; die Viscosität reiner Gelatinelsgg. ist dann größer als die derjenigen Fl., die zwar dieselbe Gelatinemenge, aber zum Teil in fester Form enthalten. Diese Umkehrung rührt daher, daß in der Nähe des isoelektrischen Punktes der Gelatine die B. neuer Aggregate stattfindet, die um so langsamer vor sich geht, je höher die [H] ist. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß die Proteine echte Lsgg. zu bilden vermögen, die aber auch außer Ionen und Molekülen größere feste submkr. Partikel enthalten können. Eine weitere Stütze findet diese Ansicht durch folgende Versuchsreihe: Eine Lsg. isoelektrischer Gelatine, die einige Zeit gestanden hat, wird in 2 Teile geteilt. Mit dem 1. werden ohne weitere Vorbehandlung die bekannten Viscositäts- und osmotischen Messungen vorgenommen. Der 2. Teil wird vorher 1 Stunde auf 45° erwärmt. Der osmotische Druck ist dann in der 1. Versuchsreihe stets niedriger als in der 2. Für die Viscosität gilt gerade das Umgekehrte, und zwar sind hier die Differenzen beträchtlich größer. (Journ. Gen. Physiol. 4. 97—112. 20/9. [20/7.] 1921. ROCKEFELLER-Inst. f. Med. Research.) OHLE.

E. Biochemie.

Ingo W. D. Hackh, *Die chemischen Elemente in der lebenden Materie.* Übersicht über die Verteilung der Elemente in der organisierten Materie. (Amer. Journ. Pharm. 93. 745—56. November 1921.) BACHSTZ.

B. P. Wodehouse, *Direkte Bestimmungen der Permeabilität*. Der Zellsaft der sehr großen Zellen der Seealge *Valonia* wurde auf den Gehalt an Bestandteilen des die Zellen umgebenden Seewassers untersucht. Na u. Ca ließ sich leicht nachweisen, der Mg-Gehalt erwies sich als kleiner, der K-Gehalt größer als der des Seewassers. Quantitative Bestat. fehlen. Die Chlormenge entsprach der des Seewassers, während Sulfation nur in toten, nicht aber in lebenden Zellen aufzufinden war. Da das umspülende Wasser Sulfate im Überfluß enthält, muß die semipermeable Protoplasmamembran während des Lebens eine selektive Permeabilität besitzen, die sie beim Tode sofort verliert. Beim Legen der Zellen in Nitratlsg. nahmen sie bald Nitrat auf, aber auch die Kontrollzellen in Seewasser gaben mit Nitron positive Rk., obwohl die Prüfung des Seewassers auf Nitrat negativ verlief. Veraschung des Zellsaftes zeigte die Ggw. von viel organischer Substanz, die einen Rückstand von Kohle hinterließ, während im Seewasser sich keine organischen Stoffe fanden. (Journ. Biol. Chem. 29. 453—58. [23/2. 1917.] Cambridge, Bermuda Biological Station for Research, HARVARD Univ.) BEHRLE.

W. J. V. Osterhout, *Leitfähigkeit und Durchlässigkeit*. Schickt man einen elektrischen Strom durch eine lebende *Laminaria*, so geht er teilweise durch die Zellwand und teilweise durch das Protoplasma. Die Größe dieser beiden Anteile wird ausgerechnet. (Journ. Gen. Physiol. 4. 1—9. 20/9. [19/7.] 1921. Cambridge, HARVARD Univ.) SCHMIDT.

I. Pflanzenchemie.

L. und M. Lapique, *Einige Messungen der Konzentration an Chlor und an Elektrolyten und der Gesamtmolekularkonzentration bei den Laminarien*. (Vgl. LAPICQUE und EMERIQUE, C. r. soc. de biologie 85. 172; C. 1921. III. 551.) Die Gesamtmolekularkonz. ergab sich bei *Laminaria flexicaulis* in gesundem Zustande merklich höher als diejenige des Meerwassers, der Überschuß entspricht $\Delta = \text{ca. } \frac{1}{4}^{\circ}$. Dieser Wert bleibt im Sommer und Winter ziemlich gleich, setzt sich aber verschieden zusammen, indem der Anteil der Seesalze, gemessen am Cl, und Elektrolyten von $\frac{1}{2}$, oder etwas mehr im Sommer auf $\frac{1}{10}$ im Winter anwächst. Ähnlich scheint das Verh. bei *L. cloustoni*. — *L. ochroleuca*, deren Chlorophyllassimilation in jeder Richtung schwächer erscheint, zeigt im Sommer höhere Gesamtkonz. und stärkeren Anteil der Elektrolyten als ihre Verwandten. — Schädigende Einflüsse vermindern den Konzentrationsüberschuß gegenüber dem Meerwasser bis zum Verschwinden, bei Rückkehr der Alge zu n. Verhältnissen stellt er sich allmählich wieder ein. (C. r. soc. de biologie 85. 1135—38. 17/12.* 1921. SPIEGEL.)

D. H. Wester, *Über den Mangangehalt von Blüten*. 34 sorgfältig gesammelte, stanbfrei nach einem Regenschauer gepflückte, aber nicht mehr regenfeuchte Blüten aus der Umgegend von Denekamp, meist aus Kronblättern bestehende, bei einigen aber auch Staubgefäße und Stempel enthaltende, wurden auf ihren Gehalt an W., Asche und Mn geprüft. Der Gehalt an W. schwankte zwischen 75,6% bei *Senecio Jacobea* und 94,5% bei *Clivia*, in den meisten Fällen 80—90%. Der im ganzen niedrige Gehalt an Asche betrug 0,31% (*Rhododendron*) bis 1,93% (*Kerbel*), meist $< 1^{\circ}$ %. Alle Blüten enthielten Mn, Menge: 0,92% (*Weigelia*) bis 14,5% (*Melampyrum*) des Trockenrückstandes, oder 11,2 mg (*Lamium*) bis 222,1 mg (*Scheibenblüten* von *Centaurea*) in 100 g Asche. Eine Regelmäßigkeit des Mn-Gehaltes in den verschiedenen Pflanzenfamilien war nicht wahrzunehmen. Bei *Lychnis flos cuculi* schwankte der Mn-Gehalt 1919, bezw. 1920 nur wenig: 190,9, bezw. 216,8 mg/100 g Asche. Auch *Lonicera* in Denekamp, bezw. Den Haag gewachsen, zeigte trotz stark schwankenden Aschengehalts 93,5, bezw. 94,7 mg Mn/100 g Asche. (Pharm. Weekblad 59. 51—55. 14/1. Den Haag.) GROSZFELD.

L. Rosenthaler *Beiträge zur Blausäurefrage*. 9. Über den Blausäuregehalt

— An der Luft und im Sonnenlicht wird es rasch gelb. — $[\alpha]_D^{25} = -216,8^\circ$ (in Pyridin). — *dl*- α -Piperitonsemicarbazon. Aus Eg. kleine, glänzende Tafeln, F. 225 bis 227°. Swl. in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — β -Verb. Aus A. Nadeln, F. 174—176°. — *d*-Piperitinoxim, $C_{10}H_{11}ON$. Das mit Wasserdampf destillierte Prod. war ein Öl, das beim Stehen bei 0° teilweise erstarrte. Aus CH_3OH durchsichtige Prismen, F. 117—118°. Opt. inaktiv. Das ölige Oxim, Kp_{100} 190 bis 195°, war vielleicht das aktive Oxim. Wendet man einen Überschub von NaOH an (an Stelle des Acetats), so entsteht ein öliges Oxim. — *Acetat des d*-Piperitonhydroxylaminooxims, $C_{15}H_{24}O_4N_2$. Bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von $ClH \cdot H_2N \cdot OH$. Aus CH_3OH + Bzl. lange, dünne Prismen, F. 156—157° unter Zers. — $[\alpha]_D^{20} = -20,42^\circ$ (in CH_3OH). — *dl*-Piperitinoxim. Aus verd. CH_3OH durchsichtige Prismen, F. 117—118°. — *dl*-Dibrompiperitinoxim, $C_{10}H_{17}ONBr_2$. Aus A. Prismen, aus einer verd. Lsg. Würfel, die sich bei 141° zers. — *dl*-Piperitonhydroxylaminooxim. Aus A. + Ä. krystallisiert, F. 170—171°. — *Benzyliden-dl*-piperiton, F. 61°. Aus dem akt. Keton dargestellt, auch inaktiv. — Oxydation von *d*-Piperiton. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit $FeCl_3$ entstand *Thymol* (25% Ausbeute). Durch Behandlung mit 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. bildete sich ein Öl, das nach der Veresterung den Kp_{ss} 170—180° zeigte und anscheinend aus fast reinem *l*- γ -Acetyl- α -isopropylbuttersäureester bestand; $[\alpha]_D^{20} = -5,58^\circ$. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{22}O_2N_2$. Aus verd. A. wollige Nadeln, F. 115°. Kp_{48} der freien Säure 195—200°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1644—54. Okt. [23/8.] 1921. Dehra Dun, The Forest Research Inst.) SONN.

Eugen Kramár, *Untersuchungen über die chemische Beschaffenheit der Kapselsubstanz einiger Kapselbakterien*. Das von TOENNIESSEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 85. 225; C. 1921. I. 296) beschriebene Verf. zur Isolierung der Kapselsubstanz ist bei rein kohlenhydrathaltigen Bakterienkapseln ebensogut verwendbar als bei Substanzen eiweißartiger Natur. Für den FRIEDLANDERschen *Pneumobacillus* wurde auch nach Züchtung auf gewöhnlichem Agar das Bestehen der Kapselsubstanz aus einem Galaktan bestätigt. Die Kapsel des *Milzbrandbacillus* wurde eiweißartig befunden; sie ist P-frei, S-haltig und enthält eine durch längere Hydrolyse abspaltbare Kohlenhydratkomponente, kann daher als ein Glykoprotein aufgefaßt werden. Ein *Bacillus* aus fadenziehendem Wein hatte eine der vorigen ganz ähnliche Kapselsubstanz. Die Schleimsubstanz eines Stammes von *Bac. radicolica* ist ein bei der Hydrolyse d-Glucose lieferndes Dextran. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 401—6. 30/12. [10/5.*] 1921. Budapest, Bakteriolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

O. A. Oesterle, *Zur Kenntnis des Hyssopins*. Das im Gewebe pilzbefallener Hyssoppflanzen in Kristallschollen eingelagerte Hyssopin stellt ein dem Hesperidin sehr ähnliches Rhamnoglukosid vor. — *Hyssopin*, $C_{60}H_{66}O_{30} + 3H_2O$, durch wiederholte Fällung der alkal. Lsg. mit CO_2 gelber, mit HCl fast weißer, aus Sphärorkristallen bestehender Nd. F. 275—276°. — *Hyssopinaglykon*, $C_{18}H_{14}O_6$, hellocker gelb gefärbte Blättchen aus Eg. oder A., F. 262—63°; die alkal. Lsg. ist gelb und dunkelt erst nach längerer Zeit unbedeutend nach. — *Hyssopinaglykonacetat*, $C_{18}H_{11}O_6(CH_2CO)_2$ oder $C_{18}H_{10}O_6(CH_2CO)_4$, weiße Nadeln aus Chlf. + A. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 548—53. 13/10. 1921. Bern, Lab. der Dr. A. WANDER A.-G.) MANZ.

Gabriel Bertrand und Arthur Compton, *Über eine merkwürdige, durch Altern verursachte Veränderung der Amygdalinase und der Amygdalase*. (Ann. Inst. Pasteur 35. 695—701. Nov. 1921. — C. 1921. III. 486.) RICHTER.

Erich Schmidt und Franz Duysen, *Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten*. (II. Mitteilung.) (I. vgl. SCHMIDT u. GRAUMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1860; C. 1921. III. 1473.) Um aus Pflanzenteilen Inkrusten zu entfernen, kann man sich an Stelle der abwechselnden Behandlung mit ClO_2 und Na_2SO_3 vorteilhaft einer

Lsg. von ClO_2 in CH_3COOH bedienen. — Nach der Einw. von $\text{ClO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ läßt sich leicht entscheiden, ob Skelettsubstanzen durch $\text{ZnCl}_2 + \text{J-Lsg}$ blaufärbbare Polysaccharide enthalten oder nicht. — Vornehmlich für mikrochemische Unterss. wird $\text{ClO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ von Bedeutung sein.

Versuche. ClO_2 aus 40 g KClO_3 wird in etwa 750 ccm 50%ig. CH_3COOH aufgelöst. Als Vorlage dient eine mit Eis + NaCl gekühlte braune Flasche. Eine so bereitete, gesättigte ClO_2 -Lsg. ist annähernd 1,3-n. und enthält im l etwa 17,5 g ClO_2 . Um inkrustenfreie pflanzliche Skelettsubstanzen im Verh. gegenüber $\text{ZnCl}_2 + \text{J-Lsg}$. zu prüfen, übergießt man in einer Flasche mit Glasstopfen Pflanzenteile, z. B. Schnitte, die zur mkr. Unters. dienen können, mit $\text{ClO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$. Nach 24 Stdn. werden die Präparate aus dem Reaktionsgemisch entfernt, gewässert und mit ZnCl_2 -J-Lsg. behandelt. Vff. führen die Rkk. mit Skelettsubstanzen von 26 Pflanzenteilen an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3241—44. 10/12. [2/11.] 1921 Berlin, Chem. Univ.-Lab. und Landw. Hochschule.) SONN.

C. van Wisselingh, *Beiträge zur Kenntnis der Samenhaut. 13. Beitrag: Über die Samenhaut der Rosaceen.* (12. vgl. Pharm. Weekblad 58. 1149; C. 1921. III. 1128.) An Hand einer Zeichnung werden die botanischen Merkmale der Samenhaut dieser Pflanzen beschrieben. (Pharm. Weekblad 59. 1—18. 7/1.) GROSZFELD.

2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

Arno Viehoveer, Carl O. Johns und Carl L. Alsberg, *Cyanogenesis in Pflanzen. Studien über Tridens flavus (Tall red top).* (Vgl. ALSBERG u. BLACK, Journ. Biol. Chem. 21. 601 u. 25. 133; C. 1915. II. 842 u. C. 1922. II. 502.) Das im August 1914 gesammelte Gras *Tridens flavus* enthielt 0,0075% HCN , im September gesammeltes nur noch Spuren, die in den Oktoberpflanzen auch verschwunden waren. Bei direkter Dampfdest. wurde keine freie Blausäure erhalten, Dest. der macerierten oder unmacerierten Pflanze ohne Zufügung von Säure ergab teilweisen oder ganzen Verlust der vorhandenen HCN . Maceration mit W. und darauffolgende Dest. mit Säure ließ weniger freie HCN entstehen als die Dest. mit Säure allein; die Menge der erhaltenen HCN blieb aber unbeeinflusst durch die Maceration mit Emulsin. Maceration mit KCN ergab einen beträchtlichen Verlust des letzteren, der durch NaOH vollständig gemacht wurde; durch Zufügung von Weinsäure ließ sich alles KCN wiedererhalten. — Die Pflanze enthält ein Amygdalin spaltendes Enzym. (Journ. Biol. Chem. 25. 141—50. [18/1. 1916.] Washington, Bureau of Chemistry, United States Department of Agriculture.) BEHLE.

E. Canals, *Der Einfluß verschiedenartiger Sonnenbestrahlung auf die Bildung des ätherischen Öles in der Pflanze.* Junge Thymianpflanzen (*Thymus vulgaris*) aus der Gegend von Montpellier wurden in Töpfen ausgepflanzt und aufbewahrt, bis die Pflänzchen sich erholt hatten. Dann wurde je ein Teil unter Bedeckung mit weißem, rotem und blauem Glas aufbewahrt und die Einw. der farbigen Strahlen beobachtet; gleichzeitig die Pflanzen am Standorte studiert. Die einzelnen Stadien der Einw. und das Aussehen der Pflanzen während einer Beobachtungsdauer von 20 Tagen werden genau beschrieben. Nach dieser Zeit waren die mit weißem und blauem Licht bestrahlten Pflanzen nur wenig verschieden von den im Freien beobachteten. Die Pflanzen unter rotem Glas dagegen waren tiefgreifend verändert, nur mangelhaft oder gar nicht aufgeblüht. Das durch Dest. der verschiedenen Pflanzen erhaltene ätherische Thymianöl (die zur Beurteilung wichtigen Ausbeuten sind nicht mitgeteilt. Der Ref.) wurde auf seinen Thymolgehalt untersucht: das Öl aus den rot bestrahlten Blüten enthielt 25,5%, aus den mit blauem Licht behandelten 36%, aus den mit farblosem Glas bedeckten Pflanzen 45% und aus den im Freien aufgewachsenen Pflanzen 52,5% Thymol. Hieraus ergibt sich also, daß die Menge des Thymols im Öl im gleichen Maße mit der Verminderung des xero-

philen Charakters der Pflanze sich vermindert, daß die chemisch wirksamen Strahlen auf die B. des Thymols schädlich wirken und die Wärmestralen eine verhängnisvolle Einw. auf die Pflanzen und die B. des Thymols haben. (Bull. scientif. et industriel de ROURE-BERTRAND fils [4] 3. 8—13. April 1921.) HESSE.

K. Miyake, *Die Giftwirkung von löslichen Aluminiumsalzen auf das Wachstum der Reispflanze*. Junge, 10 mm hohe Reissämlinge wurden in $AlCl_3$ - und HCl -Lsgg. verschiedener Konz. gezogen, wobei eine Giftwirkung nur bei Konz. über n./7500 zu bemerken war. Lsgg. derselben Normalität zeigten auch ungefähr gleiche Giftigkeit. Da eine Best. der Wasserstoffionenkonz. mit der Gaskettenmethode für HCl einen höheren Betrag ergab als für gleichnormale $AlCl_3$ -Lsg., kann die Toxizität nicht lediglich den durch Hydrolyse gebildeten Wasserstoffionen zugeschrieben werden, sondern es werden, da Chlorionen in solcher Verdünnung für Reissämlinge nicht giftig sind, kolloidales $Al(OH)_3$ oder unhydrolysiertes $AlCl_3$ oder Al -Ionen als die giftigen Faktoren erachtet werden müssen. (Journ. Biol. Chem. 25. 23—28. [7/3. 1916.] Berkeley, University of California.) BEHRLE.

Nicholas Kopeloff und Sterne Morse, *Untersuchungen über atmosphärische Ansprüche der Bakterien. I. Wasserdampfspannung*. Verteilung abgemessener Mengen Bakterien auf dem in einer Petrischale befindlichen Nährboden; diese wird umgekehrt auf eine andere gestellt, in der sich eine hydrophile M. (Glycerin, $CaCl_2$) befindet, beide durch Pflaster fest verbunden. Es zeigte sich, besonders bei den empfindlicheren Bakterienarten deutliche Wachstumsbehinderung schon in frühen Wachstumsstadien und schon bei 75—80% relativer Feuchtigkeit. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 308—10. 1921. Ward's Island [New York], New York State Hosp; Ber. ges. Physiol. 10. 435. Ref. SFLIGMANN.) SPIEGEL.

Renjiro Kaneko, *Zur Kultur der Spirochaeta icterohaemorrhagiae und der Spirochaeta hebdomadis*. Vf. gibt folgende Zusammenfassung seiner Beobachtungen: 1. Menschliche Ascitesfl. ist als fl. Nährboden zur Kultivierung der beiden Spirochaeten gut brauchbar, wenn man ein wenig Blutfarbstoff hinzufügt. — 2. Verschiedene Sera von Tieren und Menschen eignen sich gleichfalls als fl. Kulturmedien, Kaninchenserum ist, wie auch andere Forscher feststellten, am günstigsten. — 3. Das Kaninchenserum wird am besten in verd. Zustände, und zwar durch Verdünnung mit 2—5 Teilen RINGERScher Lsg. gebraucht. — 4. Zur Kultivierung der genannten Spirochaeten ist die Anwesenheit von Blutfarbstoff notwendig, zum mindesten wirkt er fördernd auf das Wachstum der Mikroben. — 5. Agarzusatz wirkt auf das Wachstum der Mikroben in den genannten fl. Nährböden günstig. — 6. Die Überschichtung der fl. oder halbstarren Kulturmedien mit fl. Paraffin ist zweckmäßig, wenn auch nicht unbedingt erforderlich. — 7. Schwach alkal. Rk. des Nährbodens gibt die günstigsten Kulturbedingungen. — 8. Die Entw. der Spirochaeten erfolgt am raschesten bei Bruttemperatur. Zur weiteren Konservierung werden die angegangenen Kulturen dann zweckmäßigerweise bei Zimmertemp. gehalten. — 9. Das Wachstum der Spirochaeten in diesen Kulturmedien kann je nach ihrem Stamm graduell variieren. Die Virulenz scheint vielleicht von Einfluß zu sein. — 10. Die folgenden Kulturmedien haben sich zur Züchtung der Spirochaeta icterohaemorrhagiae und der Spirochaeta hebdomadis besonders bewährt: a) fl. Nährboden. In 2—3 ccm eines mit 2—5 Teilen RINGERScher Lsg. verd. Kaninchensera wird ein Tropfen Kaninchenblut eingebracht. Die Mischung wird während 30 Min. im W.-Bad von 56—58° erhitzt und darauf mit fl., sterilem Paraffin überschichtet. b) Halbstarrer Nährboden. Eine nach a) bereitete Mischung — Sera anderer Tiere und Ascitesfl. sind auch brauchbar — wird mit gewöhnlichem Agar in der Konz. von etwa 0,3% versetzt. Man löst zu diesem Zweck 3 g Agar in 100 ccm RINGERScher Lsg. und gibt zu 9 ccm des verd. Serums 1 ccm der Agarlsg. Nach der Erhitzung (wie bei a) überschichtet man mit fl. Paraffin. —

Das fl. Substrat eignet sich zur Verwendung bei fortlaufenden Arbeiten im Laboratorium, das halbtarre besonders zur Gewinnung größerer Spirochaetenmengen, z. B. für Immunisierungszwecke sowie zur längeren Konservierung der Kulturen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 87. 345—54. 17/12. 1921. Bein, Inst. f. Infektionskrankh.) RÖTHIG.

H. P. Kaufmann, *Notiz über die baktericide Wirkung der Brenzschleimsäure*. Die Wrkg. wurde bei der Unters. der Desinfektionskraft mit W. flüchtiger aromatischer Säuren beobachtet (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 83. 581; C. 1920. I. 131). Brenzschleimsäure tötet in Konz. von 0,5 u. 1%, Colibakterien in 5 Min. ab, bei 0,25% in 30 Min., bei 0,1% in 7 Stdn. Entwicklungshemmende Kraft — in Traubenzuckerbouillon bei verschiedener Konz. geprüft — tritt schon bei Konz. von 0,05% ein. Staphylococcus aureus, frisch aus Eiter gezüchtet, wuchs bei dieser Konz. noch, bei 0,1% nicht mehr. Zur Sterilisierung kräftiger junger Kulturen desselben Stammes waren höhere Konz. nötig. 0,2%ige Lsgg. machten in 48 Stdn., 0,5%ige in 1½ Stdn. und 1%ige in 10 Min. steril. Die Salze der Säure zeigten keine oder nur ganz geringe baktericide Wrkg. Bei den Desinfektionsverss. stand die Brenzschleimsäure in ihrer baktericiden Wrkg. der Benzoesäure nahe, übertraf diese sogar bei einigen Verss. Bei praktischen Verss. jedoch (Früchte, Fleisch etc.) bewährte sich die Benzoesäure weitaus besser. (Ber. Dtach. Chem. Ges. 55. 289—90. 14/1. 1922. [14/10. 1921.]) BENARY.

Arthur B. Ling und Dinshaw Rattonji Nanji, *Über die Lebensdauer gewisser Hefearten*. Die Hefearten stammten von den Kulturen des verstorbenen Prof. Hansen aus dem Jahre 1887. Sie erwiesen sich nach 34 Jahren noch als lebend; in welcher Form sie ihre Vitalität bewahrt hatten, ließ sich nicht feststellen, möglicherweise in Form von Zellen. (Proc. Royal Soc. London Serie B 92. 355—57. 1/12. [7/7.] 1921. Birmingham, Univ. Dep. of Biochem.) RÖTHIG.

Th. Bokorny, *Verhalten der Hippursäure, Benzoesäure und Benzolverbindungen überhaupt gegen Hefe*. Den C der Hippursäure kann die Hefe zur Ernährung nicht verwenden, weder den der Benzoesäure noch den des Glykokolls. In neutralisierter Lsg. kann Hippursäure der Hefe als N-Nahrung dienen, aber bei weitem nicht so gut wie Harnstoff, da die abgespaltene Benzoesäure bei einer Konz. von 0,1% schädlich wirkt. Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin und Pyrogallol liefern negatives ernährungsphysiologisches Resultat. Methylalkohol scheint für Bierhefe keine C-Nahrung zu sein, ebenso wenig A. und Propylalkohol. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1921. 1413—14. 21/12. 1417—18. 22/12. 1421—22. 23/12. 1921.) RAM.

Th. Bokorny, *Verschiedenes über Enzyme und Hefe*. Sammelreferat mit kritischen Bemerkungen über diesbezügliche hier schon referierte Arbeiten folgender Autoren: W. BIEDERMANN (Fermentforschung 4. 1; C. 1920. III. 638. Münch. med. Wchschr. 67. 1429; C. 1921. I. 458), H. v. EULER (Z. techn. Biol. 7. 155. 165; C. 1920. I. 473), C. NEUBERG (Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1918. 588; C. 1918. II. 388), TH. BOKORNY (Mitteilg. d. D. L. G. 1920. 202; C. 1921. I. 754). (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1922. 25—29. 7/1.) RAMMSTEDT.

Richard Willstätter und Gertrud Oppenheimer, *Über Lactasegehalt und Gärvermögen von Milchzuckerhefen*. Es sollte untersucht werden, ob gewisse Hefen imstande sind, den Milchzucker ohne vorübergehende Lactasespaltung zu vergären, ebenso wie andere Hefen den Malzucker direkt zu vergären vermögen (vgl. WILLSTÄTTER und STEIBELT, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 211; C. 1921. III. 1435). Die Hefelactase wirkt optimal in neutralem Medium, $pH = 7$. Der zeitliche Verlauf der Milchzuckerspaltung weicht vom Gesetz der monomolekularen Rk. stark ab und entspricht ganz der Maltose- und α Glucosidhydrolyse durch die Hefenzymen. Es bestehen also charakteristische Unterschiede zwischen Kefirlactase und der von WILLSTÄTTER und CSÁNYI (Ztschr. f. physiol. Ch. 117. 172; C. 1922. I. 469) unter-

suchten Mandellactase. Quantitative Best. an zahlreichen Kulturen dreier Milchzuckerhefen (*S. fragilis* Jörgensen und zwei Kulturen Sp. 60 a und Sp. 102 des Berliner Institutes für Gärungsgewerbe) lieferte Zeitwerte, die zwischen 3000 und 7 schwankten. Als Zeitwert gilt die Anzahl Minuten, die 1 g Hefe oder die dieser Menge entsprechende Enzymlg. brauchen würde, um bei 30° und optimalem pH in 50 ccm Lsg. 2,5 g Lactosehydrat zu hydrolysieren. Diese großen Schwankungen zeigen sich auch bei annähernd gleichartigen und unter gleichen Bedingungen gezüchteten Kulturen, sind aber noch stärker ausgeprägt bei verschiedener Ernährung. Auch das Gärvermögen für Lactose, Glucose und Galactose ist auffallend ungleich. Die Milchzuckergärung durch Hefe von bekanntem Lactasewert weist keine Beziehungen auf zwischen Gehalt an Lactase und Zymasen. Bisweilen unterliegt die Lactose vor der Gärung offenbar einer Spaltung, noch häufiger aber wird der Milchzucker ohne vorübergehende Hydrolyse vergoren. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß Milchzucker rascher vergärt als das entsprechende Gemisch aus Glucose und Galactose und daß die Lactosegärung viel rascher verläuft als die Hydrolyse durch die nämliche Hefe unter optimalen Verhältnissen. Unterbricht man die Lactosegärung an einem früheren oder späteren Punkt, so trifft man in der Zuckerrestlg. keine Monose an, auch nicht im Vers. mit lactasereicher Hefe, während es ein Leichtes ist, bei der Gärung des Rohrzuckers schon bald seine beiden Komponenten in der Zuckerlg. zu finden.

Bei den Verss. mit Lactase wurden 25 ccm der 10⁰/₁₀ Lsg. von Lactose mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ molarer Phosphatmischung von $pH = 7$ versetzt, mit Enzym und W. auf 50 ccm verd. und bei 30° belassen. In Proben von 5 ccm, in welchen die Gärung durch Zugabe von 5 ccm 2-n. Sodalsg. sistiert wurde, erfolgte die Best. des abgespaltenen Zuckers nach BERTRAND und THOMAS (Guide de chimie biolog. II. Aufl. S. 85 (1913); Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. I. Aufl. II. Bd., S. 181). Die Enzymlgg. wurden durch Verflüssigung der Hefe mit Chlf. und Essigester dargestellt unter Neutralisation der frei gewordenen Säure durch NH₃. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 168—88. 12/1. 1922. [4/10. 1921.] München, Lab. der Bayer. Akad. d. Wissensch.) GUGGENHEIM.

Francesco Sanfelice, *Über die Umwandlung der säurefesten Bacillen in Tuberkelbacillen im tierischen Organismus. Beitrag zum Studium der Mutationen der Mikroorganismen.* Vf. sieht in den neueren Befunden von KOLLE und seinen Mitarbeitern eine volle Bestätigung seiner früheren Angaben über die Umwandlung pathogener säurefester (Tuberkel-) Bacillen in saprophytische und umgekehrt (vgl. auch Boll. d. Ist. seroterap. Milanese 2. 1; C. 1922. I. 421). Derartige „Paratuberkelbacillen“ sind in der Natur weit verbreitet, u. es werden daraus weitgehende Folgerungen bezüglich des Infektionsmodus der Tuberkulose gezogen. (Ann. d'Ig. 31. 457—66. 1921. Modena, Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 437. Ref. SELIGMANN.) Sp.

M. Müller, *Die Paratyphusbakterien in Ursache und Wirkung.* Polemik gegen die Auffassung von GLAGE (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 31. 323; C. 1921. IV. 1148), nach welcher die Paratyphusbakterien nicht die Erreger der Fleischvergiftung sind. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 32. 71—75. 15/12. 1921. 85—88. 1/1. 1922.) Bo.

Costantino Gorini, *Über plötzliche physiologische Mutationen durch individuelle Abweichungen bei den Milchsäurebakterien.* Über den größten Teil des Inhaltes ist bereits berichtet (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 172. 1382; C. 1921. III. 553). Das dort dargelegte Prinzip der individuellen Abweichungen wurde ferner zur Aufklärung von Unsicherheiten benutzt, die sich bei Feststellung verschiedener Typen mancher Milchbakterien (*Euterkokken*, *Streptoc. lacticus* u. a.) herausgestellt haben, und gestattet durch Einführung des Begriffes „Species mit Variationen, die mit den n. Verschiedenheiten der Zellindividualitäten verbunden sind“, die Klassifikation

der Milchsäurebakterien zu vereinfachen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 241—42. 5/1. Mailand, Kgl. Landw. Hochsch.) SPIEGEL.

Nicholas Kopeloff und Lillian Kopeloff, *Bakteriologische Untersuchungen in der Zuckerfabrikation*. Vff. erörtern die Ergebnisse der Unterss. von CHURCH (Sugar 23. 413; C. 1921. III. 1438), die infolge einer von der ihrigen abweichenden, nach ihrer Meinung aber nicht einwandfreien Versuchsanstellung zum Teil von den Ergebnissen der Vff. abweichen (vgl. CHURCH, Sugar 23. 603; nachf. Ref.). (Sugar 23. 602—3. November [15/10.] 1921.) RÜHLB.

Margaret B. Church, *Bakteriologische Untersuchungen in der Zuckerfabrikation*. Die Verss. Vfs. und KOPELOFFS (Sugar 23. 602; vorst. Ref.) stimmen darin überein, daß Dampf geeignet ist, die Zahl der Bakterien und Schimmelsporen in der Zentrifuge zu vermindern. Im allgemeinen ist es nicht möglich, in Massenerzeugnissen, wie Zucker, solche Kleinlebewesen auszuschließen und zu vernichten, da vielerlei Möglichkeiten des Hinzutrittes dieser zu Zucker trotz aller Vorsichtsmaßregeln gegeben sind. Die Möglichkeit einer erfolgreichen Gegenwrkg. gegen Bakterien und Schimmel liegt nicht in der Sterilisierung, sondern im ausreichenden Trocknen des Zuckers. (Sugar 23. 603. November 1921.) RÜHLB.

M. Klimmer, *Zur Artverschiedenheit der Leguminosen-Knöllchenbakterien, festgestellt auf Grund serologischer Untersuchungen*. (Vgl. KLIMMER u. KRÜGER, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 256; C. 1915. I. 382.) Vf. nimmt Stellung zu Ausführungen von VOGEL u. ZIPFEL (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 54. 13; C. 1921. III. 554) und macht die von diesen vermißten Angaben über Herst. der von ihm als Präzipitationsantigene benutzten „Kochextrakte aus Bakterien.“ (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 281—83. 5/1. Dresden, Hyg. Inst. u. Seuchenversuchsanst. der Tierärztl. Hochsch.) SPIEGEL.

W. Henneberg, *Untersuchungen über die Darmflora des Menschen mit besonderer Berücksichtigung der jodophilen Bakterien im Menschen- und Tierdarm sowie im Kompostdünger*. Beschreibung der in zahlreichen Unterss. an gesunden und kranken Menschen sowie an Tieren erhobenen Befunde mit sehr instruktiven Abb. Besprechung der Magenflora, der Darmflora des Säuglings, gesunder und kranker Erwachsener, der verschiedenen Darmteile, der Beeinflussung durch Zufuhr von Pilzen und verschiedenen Nährstoffen sowie der Anreicherung außerhalb des Körpers. Es schließt sich daran eine Übersicht über die bisher im Menschen und in verschiedenen Tieren sowie im Kompostdünger gefundenen Arten und eine solche über die Arten in einem großen, durch starke Selbsterhitzung auffallenden, aus Heu, Stroh, Laub, Zweigen und Erde zusammengebrachten Komposthaufen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 55. 242—81. 5/1.) SPIEGEL.

4. Tierphysiologie.

Maki Takata, *Studien über den Magensaft*. II. *Über Wirkung und Eigenschaften der Magenlipase*. (I. vgl. Tôhoku Journ. of exp. med. 1. 354; C. 1921. I. 510.) Der Gehalt an Lipase ist bei Hunden mit Pawlowscher Fistel am stärksten im Nüchternsaft, nimmt mit Anwachsen der Sekretion allmählich ab und verschwindet schließlich ganz, um bei einige Stdn. nach Nahrungsaufnahme eintretender Abnahme der Sekretion allmählich wieder aufzutreten und sich zu verstärken. Ursache für das Verschwinden scheint die Zerstörbarkeit der Lipase durch HCl zu sein. Die Lipase kann in eiweißfreier Lsg. gewonnen werden, verliert dann ihre Wirksamkeit bei Zimmertemp. in 6 Stdn., im kühlen Raum erst nach Tagen oder selbst Wochen. Antiseptica können die Wrkg. teilweise beeinträchtigen (Chlf., nicht aber Thymol u. Chloralhydrat). Durch in der Lsg. erzeigte Ndd., Kaolin od. dgl. und Filtration wird die Lipase zurückgehalten. Lecithin wird durch sie im Gegensatz

zu Neutralfetten und zahlreichen Estern nicht angegriffen. 0,5%ig. HCl zerstört sie in kurzer Zeit, geringere Säurekonz. langsamer. Eiweiß, nicht aber Stärke hindert diese Zerstörung. Auch gegen Alkali ist die Lipase empfindlich, hier schützt Eiweiß nicht. Optimale Rk. für die Lipase ist bei $p_H = 4,9$, Grenzen 2,5—8. Es ist nach alledem anzunehmen, daß die Magenlipase sich an der Fettverdauung unter Bedingungen beteiligt, die denen für die Speicheldiastase entsprechen. (Tōhoku Journ. of exp. med. 2. 209—57. 1921. Sendai, Tōhoku Imp univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 401. Ref. SCHEUNERT.) SPIEGEL.

F. Gowland Hopkins, *Neuere Anschauungen über das Ernährungsproblem*. Sammelreferat über die Arbeiten des Vfs. betreffend Ernährungsverse. als Teil der angewandten Chemie, biologische Probleme der organ Chemie, Anwendung der Calorimetrie bei biologischen Arbeiten, moderne Begriffe über Metabolismus der Proteine und Vitaminforschung. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 64—69. Jan. 1922. [18/4.* 1921.] Cambridge [England], Univ.) GRIMME.

Thomas B. Osborne und Lafayette B. Mendel, *Das Aminosäureminimum für Aufrechterhaltung und Wachstum aufgezeigt an weiteren Versuchen mit Lysin und Tryptophan*. Mitbearbeitet von Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman (vgl. Journ. Biol. Chem. 17. 325; C. 1914. I. 1842) Wie frühere Verss. an Ratten ergaben, ist Tryptophan zur Erhaltung und Lysin zum Wachstum unentbehrlich. Die notwendige Menge beider Aminosäuren ist geregelt durch das „Gesetz des Minimums“, indem der Betrag des Wachstums zunimmt mit steigenden Mengen aus der Nahrung gelieferter Aminosäuren, bis die normale Rate erreicht ist. Zufuhr größerer Mengen dieser Säuren beschleunigt das Wachstum nicht weiter, denn die B. neuen Gewebes ist nicht länger begrenzt durch das Fehlen eines unentbehrlichen Nahrungsbestandteils, sondern durch die natürliche Wachstumsfähigkeit des Tieres.

Mit Zein gefütterte Ratten blieben monatelang beim gleichen Körpergewicht, wenn nur Tryptophan zugefügt wurde; begannen aber auf Zugabe von Lysin sofort zu wachsen. Mit Addition beider Aminosäuren zu Zein kann dieses Futter zur Erhaltung und sogar zu leichtem Wachstum hinreichen, merkwürdigerweise mit viel geringerem notwendigen Betrag an Tryptophan, als wenn dieses allein zugegeben würde. Gliadinfütterung genügt zur Erhaltung von Ratten verschiedener Lebensalter ohne bemerkenswertes Wachstum. Um eine Wrkg. auf den Betrag des Wachstums zu erzielen, muß wenigstens Lysin in Höhe von 1% des Proteins zugegeben werden, und bei 3% ist wieder normales Wachstum vorhanden. Die Menge an Tryptophan und Lysin in der Nahrung kann also zu Faktoren gemacht werden, die das Ernährungsgleichgewicht und die Möglichkeiten zur Zunahme eines Individuums bestimmen. (Journ. Biol. Chem. 25. 1—12. [18/3. 1916.] New Haven, Connecticut Agricultural Experiment Station; Yale University.) BEHRLE.

Albert G. Hogan, *Mais als Quelle von Protein und Mineralbestandteilen für heranwachsende Tiere*. (Fortsetzung von Journ. Biol. Chem. 27. 193; C. 1917. I. 904.) An Ratten, teilweise auch an Schweinen ausgeführte Verss. zeigen, daß dem Mais an Mineralbestandteilen hauptsächlich Ca fehlt, da erst ein Zusatz von Ca-Lactat zu einer Mais-Eiweißnahrung die Tiere vor baldigem Tod bewahrte. Casein ist den Maisproteinen bedeutend überlegen in der Fähigkeit, das Wachstum zu unterhalten. Nur mit Maisproteinen ernährte Ratten starben bald, während ein Zusatz von Tryptophan und Lysin das Wachstum wiederherstellte. Mit Lysin-zugabe allein gefütterte Tiere verloren an Körpergewicht, während mit Tryptophan-zufügung allein nur langsames Wachstum als mit dem Gemisch beider Aminosäuren erzielt wurde. Um die Maisproteine zur Ernährung tauglich zu machen, ist daher zunächst ein Tryptophan- und in zweiter Reihe ein Lysin-zusatz un-

erläßlich. (Journ. Biol. Chem. 29. 485—93. [10/2. 1917.] Manhattan, Kansas State Agric. Exp. Stat.) BEHRLE.

E. V. Mc Collum, N. Simmonds und W. Pitz, *Die diätetische Unzulänglichkeit der weißen Bohne, Phaseolus vulgaris*. (Vgl. MENDEL u. FINE, Journ. Biol. Chem. 10. 433; C. 1912. I. 736.) Fütterungsverss., die an jungen Ratten mit der weißen Bohne des Handels als Hauptbestandteil der Nahrung ausgeführt wurden, ergaben klar den geringen biologischen Wert der Bohnenproteine. Reichlicher Bohnengenuß wirkt noch besonders dadurch schädlich, daß die Spaltung der in großem Maße in Bohnen vorhandenen Hemicellulosen erhebliche Mengen von Gas im Verdauungstraktus entwickelt und die Tiere zum Aufhören des Wachstums und zum Tode bringt, wozu andererseits auch die zur Wachstumsförderung ungeeignete Zus. der Mineralbestandteile und der geringe Gehalt an fettlöslicher Substanz A beiträgt. Obgleich die wasserlösliche Substanz B in mehr als genügender Menge vorhanden ist u. durch Zugabe von geeigneten Proteinen wie Casein die chemische Unzulänglichkeit der Bohnenproteine gutgemacht werden kann, läßt sich doch im Hinblick auf die Schädlichkeit für die Verdauung die Behauptung, daß Bohnen als Proteinquelle den meisten Cerealien überlegen seien, nicht aufrecht erhalten. (Journ. Biol. Chem. 29. 521—36. [27/2. 1917.] Madison, Univ. of Wisconsin.) BEHRLE.

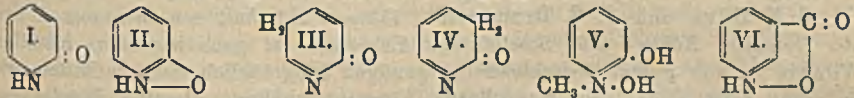
E. V. Mc Collum, Nina Simmonds und Walter Pitz, *Die Natur der diätetischen Unzulänglichkeit des Weizenembryos*. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 23. 181; C. 1916. I. 426.) Der Einfluß von Nahrungsmischungen, die als Hauptbestandteil gewöhnliche, bezw. mit Ä. extrahierte Weizenembryos enthielten, auf das Wachstum von Ratten wurde untersucht. Es ergab sich, daß Weizenembryos alle Faktoren enthalten, die für Wachstum und Wohlbefinden eines Tieres wesentlich sind, aber nicht in einer Verteilung, daß sie als ausreichende Nahrung ohne einige Änderungen dienen können. Bevor das Wachstum überhaupt fortschreiten kann, muß die Mineralzus. in gewisser Richtung modifiziert werden. Der Proteingehalt reicht weit aus, schon 10% dieser Proteine genügen vollständig zum Wachstum. Die fettlösliche Substanz A ist in mäßiger Menge vorhanden, schon 2% Weizenembryos liefern genug wasserlösliche Substanz B, um n. Wachstum für einige Monate zu befördern. In der Fettfraktion enthält der Weizenembryo eine weitgehend mit Ä. extrahierbare, für Tiere ausgesprochen giftige Substanz. (Journ. Biol. Chem. 25. 105—31. [25/3. 1916.] Madison, Wisconsin Experiment Station.) BEHRLE.

Wm. H. Wilson, *Der Kostfaktor bei Pellagra*. Aus reichhaltigem Material gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß sehr wahrscheinlich niedriger Gehalt an biologisch vollwertigem Eiweiß in der Kost die Hauptbedingung, wenn nicht die Ursache der Pellagra darstellt. Der Fettgehalt der Nahrung scheint keine wesentliche Rolle zu spielen; ob Mangel an Cholesterin das Auftreten gewisser nervöser Symptome begünstigen kann, muß dahingestellt bleiben. Störung der Magensekretion, angezeigt durch Verminderung oder Fehlen von HCl im Magensaft, ist wohl die Ursache der vermehrten Darmfäulnis (Indikanurie) und der unzureichenden Resorption wertvoller Eiweißbausteine, damit des hohen Eiweißbedarfs bei Pellagrakranken. (Journ. of Hyg. 20. 1—59. 1921. Kairo, School of med.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 392—94. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Robert R. Williams, *Die chemische Natur der „Vitamine“*. III. *Die Struktur der heilenden Modifikationen der Oxypyridine*. (II. vgl. WILLIAMS und SEIDEL, Journ. Biol. Chem. 26. 431; C. 1917. I. 786.) Die in der ersten Mitteilung (Journ. Biol. Chem. 25. 437; C. 1917. I. 101) beschriebenen isomeren Ketoformen des α -Oxypyridins, von denen die in Nadeln sich ausscheidende antineuritische Wrkg. zeigte, die der in Körnchen krystallisierenden fehlten, legten es nahe, die strukturellen Besonderheiten, die diesen Unterschied bedingen, zu ergründen. In der

früheren Literatur, in der als einzige krystallinische Modifikation die Nadelform bekannt war, wurde für diese allgemein Formel I. angegeben. Die Tatsache, daß α -Methoxyppyridin physiologisch unwirksam ist, während *N*-Methyl- α -pyridon heilende Wrkg. zeigt, ergibt den Schluß, daß das H-Atom des angenommenen Hydroxyls des α -Oxyppyridins am N sitzen muß, wodurch für die Nadelform Formel I. oder II. in Frage kommt. Auf Grund der Überlegung, daß das heilende Eigenschaft aufweisende β -Oxyppyridin eine der Formel I. entsprechende Struktur nicht haben kann, wird für die betainähnliche Formel II. entschieden. Die dieser entsprechende Formel wird auch für die antineuritische Form des *N*-Methyl- α -pyridons angenommen.

Der gegen Neuritis wirkungslosen Körnchenform des α -Oxyppyridins dürfte eine der Formeln I., III. oder IV. zukommen. Eine Enolform erscheint ausgeschlossen, da die krystallinischen nichtheilenden Modifikationen der Oxyppyridine in alkoh. Lsg. nicht sofort Brom aufnehmen. Für wirkungsloses *N*-Methyl- α -pyridon kommt eine Formel I. entsprechende Konst. oder ein Hydrat von der Formel V. in Betracht. Mehrere Verss. wurden angestellt, um die Bedingungen kennen zu lernen, bei denen



die beiden krystallinischen Formen des α -Oxyppyridins ineinander übergehen. Die Leichtigkeit, mit der dies geschieht, weist große Ähnlichkeit mit der Schnelligkeit auf, mit der α -Aminosäureester u. die entsprechenden Betaine sich ineinander umwandeln. Dies führte darauf, *Trigonellin* u. *Betain* in ihrem Verh. gegen polyneuritische Tauben zu untersuchen, wobei es möglich war, mit Betain Besserung bzw. praktisch vollständige Heilung der paralytischen Symptome zu erzielen, so daß an dessen Heilwrkg., so lange als es in seiner Anhydridform vorliegt, nicht gezweifelt werden kann. Wenn Gaben von Methylpyridon, *Trigonellin* oder *Betain* kein Schutzmittel gegen Polyneuritis darstellen, so mag das an der großen Instabilität der akt. Formen, an ihrer Giftigkeit oder anderen Eigenschaften liegen, die sie nur unvollständig der Verwendung im tierischen Organismus sich anpassen lassen. Dementsprechend nimmt Vf. als Arbeitshypothese an, daß eine betainähnliche Struktur einen wesentlichen Teil von „*Vitamin*“-Molekülen bildet, welche Struktur sich in den meisten einfacheren stickstoffhaltigen Bestandteilen von tierischen Geweben, besonders in Nucleinbasen, finden kann. Die Vermutung von FUNK (Journ. of Physiol. 46. 177; C. 1913. II. 894.) — gegründet auf die Tatsache, daß die Vitaminfraktionen von FUNK aus Hefe und Reisschalen nicotinsäurehaltig waren — daß *Nicotinsäure* ein Zersetzungsprod. der Vitamine ist, gab den Anstoß zu Verss., *Nicotinsäure* in einer antineuritischen Form (etwa von der Struktur der Formel VI.) zu erhalten. Tatsächlich besaß auch das Filtrat der Umsetzung von *Nicotinsäurehydrojodid* mit Silberoxyd ausgeprägte heilende Eigenschaften.

Um möglichst die Nadelform des α -Oxyppyridins zu erhalten, erwies es sich als ratsam, Oxy-6-nicotinsäure einige Stunden auf 140° zu erhitzen und die Dest. der Säure bei vollständigem Feuchtigkeitsabschluß vor sich gehen zu lassen. Wird die Körnchenform geschmolzen und bis zur Beendigung der Krystallisation bei 70–90° gehalten, so erhält man ausschließlich die Nadelform. Bei ca. 70–90° ist letztere die stabilere, bei Zimmertemp. die Körnchenform, in die die Nadelform dann auch langsam übergeht. Beide Formen zeigen dasselbe Mol.-Gew., beide schmelzen bei 106–107°, haben aber verschiedene krystallographische Daten und die gegenseitige Umwandlung geht mit solcher Leichtigkeit vor sich, daß die Best. der relativen Stabilität in verschiedenen Lösungsm. sich sehr kompliziert gestaltete. Die früher mitgeteilten Ergebnisse, daß nur der Nadelform antineuritische

Wrkg. zukommt, wurden bestätigt, wobei aber spezifisch toxische Eigenschaften beider Formen nicht zu verkennen waren. α Methoxy-pyridin zeigte keine heilende Wrkg., ebensowenig N-Methyl- α -pyridon, das aus wss. Lsg. mit Pottasche freigemacht worden war oder längere Zeit in schlechtverschlossener Flasche gestanden hatte. Über CaO getrocknetes und destilliertes Methylpyridon (Kp. 250°) ergab dagegen bei mit weißem Reis gefütterten Tauben merkliche Besserung. Mit Trigonellin wurden keine großen Veränderungen im Krankheitsbild erhalten, während entwässertes Betain fast immer sehr günstig wirkte und in den meisten Fällen zur Heilung führte. Durch Oxydation von Nicotin erhaltene wie auch sublimierte Nicotinsäure hatte keinen Einfluß auf das Befinden von neuritischen Tauben, während aus dem Hydrojodid mit der berechneten Menge Silberoxyd gefällte und sofort injizierte Säure meist schnelle Erholung ergab. Demzufolge können die heilenden Eigenschaften von FUNKS Vitaminfraktionen aus Hefe und Reisschalen teilweise dieser isomeren Form von Nicotinsäure bzw. einem Polymeren oder Derivat zugeschrieben werden. (Journ. Biol. Chem. 29. 495—520. [28/2. 1917.] Washington, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chem.) BEHRLE.

S. S. Zilva und J. C. Drummond, *Vitamin A-Gehalt von Ölen aus Lebern des Dorsch, Köhler- und Schellfisches*. Lebertran ist ganz besonders reich an Vitamin A: von gutem Dorschlebertran genügen 2 mg täglich, um bei Ratten, die in ihrer Kost sonst kein fettlösliches Vitamin erhalten, dieselbe Wachstumssteigerung zu bewirken, wie Butter in der Tagesmenge bis 0,5 g. Tran vom Köhlerfisch (*Gadus vivens*) ist noch etwas wirksamer, von dem des Schellfisches (*Gadus aglefinus*) sind dagegen 10—15 mg zur gleichen Wrkg. erforderlich. (Lancet 201. 753—54. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 389—90. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

W. Klein, Erich Müller und M. Steuber, *Beitrag zur Kenntnis des energetischen Grundumsatzes bei Kindern*. I. *Respirationsversuche an Knaben im 8. Lebensjahr, erstens bei Ruhe und zweitens bei Nüchternheit und Ruhe*. Bei Ruhe und Nüchternheit ergab sich der gleiche Energieumsatz wie bei Ruhe allein. (Arch. f. Kinderheilk. 70. 81—87. 1921. Berlin, Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochsch.; Städt. Waisenhaus Rummelsburg; Ber. ges. Physiol. 10. 398. Ref. ARON.) SPIEGEL.

L. Wacker und Karl F. Beck, *Untersuchungen über den Fett- und Cholesterinstoffwechsel beim Säugling*. Das in der Nahrung aufgenommene Fett erscheint z. T. im Stuhl des Säuglings wieder und zwar in Form von Neutralfett, freien Fettsäuren und Seifen. Neutralfett war nur in geringer Menge vorhanden; die freien Fettsäuren bestanden ausschließlich aus wahren Fettsäuren vom Typ der Stearin- und Palmitinsäure; freie flüchtige und nichtflüchtige niedere Fettsäuren konnten im Säuglingsstuhl nicht nachgewiesen werden. Die Fraktion der „Alkali-seifen“ enthält keinerlei hochschmelzende Fettsäuren, sondern nur teils flüchtige, teils nichtflüchtige niedrig molekulare Fettsäuren, die durch Alkalien neutralisiert sind; ein wesentlicher Bestandteil der nichtflüchtigen Säuren ist die Milchsäure. Die isolierten Fettsäuren der Erdalkaliseifen sind mehr hochschmelzende Fettsäuren. Der Atrophiker resorbiert im Verhältnis zum Körpergewicht eine größere Fettmenge als das normale Brustkind, während er im Verhältnis zum Alter eine verminderte Toleranz für Fett zu besitzen scheint. Eine Überschreitung der Fetttoleranz verschlechtert beim Atrophiker die prozentische Fettresorption. Die Cholesterinbilanz ist um so schlechter, je größer die pro kg ausgeschiedene Fettmenge im Stuhl und je niedriger die Fettresorption ist. (Ztschr. f. Kinderheilk. 29. 331—51. München, Univ., Pathol. Inst.; Kinderklin.; Ber. ges. Physiol. 10. 395. Ref. ARON.) SPIEGEL.

Howard B. Lewis und Walter G. Karr, *Studien über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus*. III. *Die Ausscheidung von Harnsäure beim Menschen nach Aufnahme von Na-Benzoeat*. (II. vgl. Journ. Biol. Chem. 18.

225; C. 1914. II. 652; IV. vgl. Journ. Biol. Chem. 46. 73; C. 1921. III. 187.) Gesunde junge Männer, welche einige Tage purinfreie Diät zu sich nahmen, erhielten per os Na-Benzolat. Der Harn wurde auf seinen Gehalt an Harnsäure, Kreatinin und Gesamtbenzoesäure untersucht. Der Einfluß größerer Mengen Hippursäure, wie sie nach Benzotgabe auftreten, auf die Harnsäurebest. wurde besonders festgestellt. Gleichzeitig mit der maximalen Entfernung des aufgenommenen Benzolats (während der ersten 4 Stdn. nach der Darreichung) war die Harnsäureausscheidung auf 50 bis 70% der in den Tagen vorher bezw. nachher festgestellten Menge gesunken, während der Kreatiningehalt des Harns derselbe blieb. Na-Hippurat per os gegeben ließ den Harnsäure- und Kreatiningehalt unverändert, setzte aber die Hippursäureausscheidung gegenüber der bei Benzotgabe herab. (Journ. Biol. Chem. 25. 13—20. [15/3. 1916.] Urbana, Univ. of Illinois.) BEHRLE.

Isaak Neuwirth, *Die stündliche Ausscheidung einiger Harnbestandteile während kurzer Fasten.* (Vgl. MENDEL und STEHLE, Journ. Biol. Chem. 22. 215; C. 1915. II. 1113.) Bei einem 22jährigen wurde der Einfluß kurzer Fasten auf die stündliche Ausscheidung von Harnsäure, Kreatinin u. Gesamtstickstoff ermittelt. Während der Morgenstunden zeigte sich ein ausgeprägter Abfall des Harnsäuregehalts, dem während des Nachmittags eine mehr stufenweise Abnahme folgte. Die Kreatininausscheidung wechselt stündlich, wobei eine Tendenz zum Sinken am frühen Abend unverkennbar ist. Innerhalb gewisser Grenzen besteht eine Beziehung zwischen Harnsäureausscheidung und Harnvolumen wie auch zwischen ersterer u. Gesamt-N. Allgemein geht auch der Kreatinin- mit dem Gesamt-N- und Harnsäuregehalt parallel. (Journ. Biol. Chem. 29. 477—84. [28/2. 1917.] New York City, CORNELL Univ. Medical College.) BEHRLE.

E. Freudenberg und P. György, *Zur Pathogenese der Tetanie.* Es wird die Bedeutung des Ca-Ions und seiner Wechselwrg. mit den Organkolloiden in den Vordergrund des physiologischen und pathologischen Geschehens gestellt. (Jahrb. f. Kinderheilk. 96. 5—18. 1921. Heidelberg, Kinderklin.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 396. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

Isidor Greenwald, *Das Schicksal von normal α -Aminocapronsäure im phlorrhizinisierten Hund.* In mit Phlorrhizin, in einem Fall mit Epinephrin, vorbehandelte Hunde wurde nach ABDERHALDEN, FROELICH und FUCHS dargestellte rac. bzw. d- und l- α -Amino-n-capronsäure (Norleucin) eingeführt. Bei den beiden optischen Isomeren erwies sich der Betrag an ausgeschleddener Extraglucose als der zugeführten Menge Aminosäure entsprechend, wenn nicht unveränderte Säure im Harn auftrat. Dasselbe war der Fall bei der Racemsäure, nur ergab der mit Epinephrin vorbehandelte Hund auf 14,7 g zugeführter d,l-Säure nur 3,6 g Extraglucose, wobei aber ein größerer Amino N- und verminderter Harnstoffgehalt auf die Abscheidung bedeutenderer Mengen unveränderter Säure hinwies. In diesem wie in einem anderen Experiment trat eine Erhöhung des Aceton- und β Oxybuttersäuregehalts auf, was auf 2 Möglichkeiten der Umsetzung des Norleucins schließen läßt, eine über β -Oxybuttersäure und eine über einen möglichen Vorläufer der Glucose. (Journ. Biol. Chem. 25. 81—86. [24/3. 1916.] New York, ROOSEVELT-Hosp.) BEHRLE.

A. E. Taylor und Florence Hulton, *Die Grenze der Assimilation von Glucose.* Gesunde Medizinstudenten vertrugen bis zu 500 g Glucose, 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stdn. nach dem Frühstück in starker Lsg. gegeben. Diese Zahl läßt sich wohl als Grenze der Verdauungsmöglichkeit bezeichnen. Von Lävulose konnten schon 300 g nicht ohne Verdauungsstörungen eingenommen werden. (Journ. Biol. Chem. 25. 173—75. [9/3. 1916.] Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) BEHRLE.

Louis Leiter, *Beobachtungen über die Beziehung von Harnstoff zur Urdämie.*

Nach einer historischen Einleitung berichtet Vf. über eigene Vers., bei denen Hunden bis zu ca. 200 g Harnstoff intravenös injiziert wurden. Aus den beobachteten, nach den großen Mengen recht schweren und tödlichen Erscheinungen wird geschlossen, daß bei der chronischen Urämie des Menschen die Harnstoffretention nicht so bedeutungslos ist, wie meist angenommen wird. (Arch. of internal med. 28. 331—54. 1921. Chicago, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 414. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

M. E. Collett, *Die giftige Wirkung von Säuren auf Infusorien*. II. *Die Rolle der Moleküle und Ionen*. III. *Antagonismus der Giftwirkung von Säuren durch anorganische Chloride*. Vers. an Paramaecium und Euplotes. Zugabe von 1 oder 2 Tropfen HCl zu 100 ccm Lag. einer organ. Säure läßt trotz sinkendem p_H die Giftigkeit unverändert, nach Ansicht des Vfs. dadurch, daß die giftige Wrkg. der durch Zurückdrängen der Dissoziation entstehenden Säuremolekeln durch eine antagonistische Wrkg. von H⁺ kompensiert wird (die Giftigkeit von Xylloisg. wird durch 1—2 Tropfen HCl herabgesetzt). Bei weiterem HCl Zusatz steigt die Giftigkeit der Säureisg. Die Na-Salze der folgenden Säuren ordnen sich der Giftigkeit nach in der von anderen physiologischen Rkk. bekannten Reihe: Salicylat > Benzoat > Tartrat > Formiat = Valerianat. Bei Mischung der Säuren mit ihren Salzen steigt die Giftigkeit bei Salicylsäure für Paramaecium, bei jener Benzoe- u. Citronensäure für Euplotes, während sie sonst sinkt, gleichsinnig, aber nicht parallel dem Steigen von p_H .

Die Giftigkeit von *Essigsäure* wird durch NaCl > KCl > NH₄Cl herabgesetzt, in höheren Salzkonz., die für Euplotes selbst stark giftig sind, nur noch für Paramaecium wahrnehmbar. Erdalkalien wirken noch stärker antagonistisch, bei Paramaecium Ca > Sr > Ba = Mg, bei Euplotes Ca > Ba > Sr > Mg. Schwermetalle wirken selbst toxisch, bei Paramaecium Zn > Ni > Cd > Mn > Co > Mg, bei Euplotes Zn > Ni > Cd > Co > Mn > Mg. Die Stärke ihrer antagonistischen Wrkg. ist dem Grade ihrer Giftigkeit im allgemeinen umgekehrt proportional. Die Wrkg. der Erdalkalien steigt bei gleichzeitigem NaCl-Zusatz, variierend mit den Konz. jener. — Bei *Ameisensäure* wurden gleiche Ergebnisse erhalten. Bei *Buttersäure* und *Capronsäure* erhöht NaCl die Lebensdauer von Euplotes erheblich und verstärkt sehr die eine die mehr lipoidlöslichen, Buttersäure, Capronsäure und die aromatischen Säuren umfaßt, und erklärt die antagonistische Wrkg. der Salze durch eine Veränderung der Zelloberfläche und damit der Permeabilität. (Journ. of exp. zool. 34. 67—74. 75—99. 1921. Worcester, Clark Univ. Buffalo, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 326—27. Ref. BLOCH.) SPIEGEL.

A. E. Taylor, C. W. Miller und J. E. Sweet, *Studien über Bence-Jones'sche Albuminurie*. II. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 25. 381; C. 1916. II. 1180.) Es wird das Verh. von BENCE-JONES'schem Protein im Organismus von Hunden nach subcutaner Injektion untersucht und Methoden zur Identifizierung, zur Abtrennung und zur Herst. eines proteinfreien Urins mitgeteilt. Das BENCE-JONES'sche Protein zeigt keine direkte Giftigkeit u. wird mit großer Leichtigkeit sowohl durch Pepsin als auch durch Trypsin verdaut. Es entsteht bei der betreffenden Krankheit im Körper wahrscheinlich durch eine unterbrochene, bezw. abirrende Synthese irgend eines n. Körperproteins. Hunde können mäßige Mengen davon verwerten, aber

die Grenze ist bald erreicht, wonach das Protein unverändert abgeschieden wird. Unerklärlich bleibt vorderhand die Leichtigkeit, mit der es die für n. Proteine undurchlässige Niere zu passieren vermag, obgleich es keine Proteose, sondern ein höheres Protein von großem Mol.-Gew. ist. Mäßige Dosen von Urannitrat, die an Hunden nur geringe Vergiftungserscheinungen hervorrufen, werden rasch gefährlich, wenn BENCE-JONESsches Protein in den Kreislauf injiziert wird. Das Protein wird schnell hydrolysiert u. als Proteose ausgeschieden. Wegen Einzelheiten eines Falles von BENCE JONESscher Albuminurie muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Biol. Chem. 29. 425—35. [2/2. 1917.] Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.)

BEHRLE.

David Grieve, *Die Pharmakologie einiger der bedeutenderen Drogen*. Besprechung der pharmakologischen Wrkg. der wichtigsten Drogengruppen. (Pharmaceutical Journ. 107. 490—92. 17/12. [16/11.*] 1921.)

MANZ.

Hans Horst Meyer, *Theorie der Narkose*. Die Narkose durch indifferente Narkotica ist der biologische Ausdruck einer physikalischen Zustandsänderung der Zellipoide von einem ganz bestimmten Grad, der sich als Funktion einer meßbaren Variablen, der Mol.-Konz. des im Lipoid gel. Narkoticums, darstellt. (Wien. med. Wchschr. 71. 1201—6. 2/7. 1254—57. 9/7. 1921.)

BORINSKI.

Hesse, *Heilversuche mit Dispargen*. Bericht über gute Erfahrungen bei septisch-infektiösen Prozessen. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 22. 14/1. Pirna.)

BORINSKI.

M. Grossmann, *Die Verwendung des Protargols bei rhinolaryngologischen Krankheitsfällen*. Bericht über gute Erfahrungen bei Ozaena, Asthma nasale und ähnlichen Erkrankungen. Vor minderwertigen Ersatzpräparaten wird gewarnt. (Wien. med. Wchschr. 72. 136—37. 14/1.)

BORINSKI.

5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Gustav Embden und Erich Adler, *Über die physiologische Bedeutung des Wechsels des Permeabilitätszustandes von Muskelfasergrenzschichten*. Der lebensfrische Froschgastrocnemius gibt unmittelbar nach seiner Präparation an Ringerlsg. H_3PO_4 ab, welche sich mittels der von EMBDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 113. S. 138; C. 1921. IV. 1031) angegebenen Methode quantitativ bestimmen läßt. Bleibt der Muskel ungereizt, so sinkt die H_3PO_4 -Abgabe, bis schließlich innerhalb einer oder mehrerer Stdn. keine erkennbare H_3PO_4 mehr ausgeschieden wird. Wird der Muskel gereizt, so kommt es alsbald zu einer Vermehrung der H_3PO_4 -Ausscheidung, die um so größer ist, je stärker der Muskel beansprucht wird. Bei gleicher Reizstärke sind die schneller ablaufenden Einzelzuckungen des nicht curarisierten Muskels mit stärkerer H_3PO_4 -Abgabe verbunden als die langsamer erfolgenden des curarisierten. Mit dem größeren Reizerfolg bei höherer Temp. ist ein stärkerer Austritt von H_3PO_4 verbunden. Tritt bei der Reizung des Muskels nur eine geringe Ermüdung ein, so verschwindet die gesteigerte H_3PO_4 -Ausscheidung nach dem Aufhören seiner Kontraktionstätigkeit sehr rasch wieder. Je stärker der Muskel bei der Reizung ermüdet, um so größer wird seine H_3PO_4 -Abgabe. Wird er für einen zunächst stark wirksamen Reiz auf längere Zeit unerregbar, so läßt sich stark vermehrte H_3PO_4 -Ausscheidung beobachten, so lange die Unerregbarkeit andauert. Die H_3PO_4 -Ausscheidung eines direkt oder indirekt in Luft gereizten Gastrocnemius ist eine wesentlich größere als die eines gleichartigen Gastrocnemius, der in Ringerlsg gleichzeitig und im gleichen Stromkreise gereizt wird, auch wenn der in Luft gereizte Muskel wesentlich kürzere Zeit mit der zu untersuchenden Fl. in Berührung bleibt. Ebenso kommt die bei stärkerer Belastung rascher eintretende Ermüdung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in verstärkter H_3PO_4 -Ausscheidung des belasteten Muskels zum Ausdruck. Parallel mit der allmählich zu-

nehmenden Erholung nimmt der Austritt von H_3PO_4 ab. Bei Wiederherstellung des ursprünglichen Erregbarkeitsgrades sinkt er auf die minimalen Ruhewerte. Die bevorstehende Totenstarre oder das Absterben des Muskels läßt sich frühzeitig durch eine überaus starke Vermehrung der H_3PO_4 -Ausscheidung erkennen. Ruft man durch Verbringen des Muskels in isotonische Rohrzuckerlsg. eine allmählich eintretende Lähmung hervor, so steigt die H_3PO_4 -Ausscheidung um so stärker an, je geringer die Erregbarkeit wird, um schließlich außerordentlich hohe Werte zu erreichen. Parallel mit der Wiederherst. der Erregbarkeit in der Ringerlsg. geht die H_3PO_4 -Ausscheidung auch hier wieder auf ihre minimalen Ruhewerte zurück. Die in einzelnen Verss. mittels Mikro-Kjeldahlverf. verfolgten N-Ausscheidungen ließen sich nur in längeren Perioden bestimmen und zeigten eine gewisse Abhängigkeit von der H_3PO_4 B. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 1—49. 12/1. 1922. [29/9. 1921.] Frankfurt, Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Vogel, *Untersuchungen über die Kalilähmung*. Bei der Lähmung des Muskels in der Lsg. verschiedener K-Salze (isotonische KCl- oder K_2SO_4 -Lsg., Ringerlsg. mit 0,075% bis 0,080% KCl) kommt es im Gegensatz zum Verb. in isotonischer Rohrzuckerlsg. nicht zu einer Vermehrung der H_3PO_4 -Abgabe durch den Muskel, bei längerem Verbleiben in isotonischer K_2SO_4 -Lsg. erfolgt im Gegenteil eine Verringerung des H_3PO_4 -Austritts. Die Geschwindigkeit des Eintritts völliger Unerregbarkeit des Muskels für einen bestimmten Rollenabstand nach dem Verbringen in die Lsg. eines K-Salzes ist abhängig von seinem nach der Größe der H_3PO_4 -Ausscheidung beurteilten Permeabilitätszustande. Je größer die Permeabilität der Grenzschichten ist, um so rascher ist die Lähmung. Nach vorangehender Reizung bis zur starken Ermüdung, wodurch sich die H_3PO_4 -Ausscheidung bedeutend steigert (vgl. EMBDEN und ADLER, Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 1; vorst. Ref.) wird der Eintritt der K-Lähmung stark beschleunigt. Diese Tatsachen werden dahin gedeutet, daß die K-Lähmung durch den Eintritt von K in das Muskelinnere unter Passieren der genannten Grenzschichten hervorgerufen wird. Umgekehrt kann die Geschwindigkeit des Eintritts der R-Lähmung bei vergleichenden Untersuchungen als relatives Maß des Permeabilitätszustandes der Muskelfasergrenzschichten benutzt werden. Auch die Beseitigung der K-Lähmung beim Zurückbringen in Ringerlsg. nimmt bei verschiedenen Muskeln verschieden lange Zeit in Anspruch, nach längerer Einw. von isotonischer K_2SO_4 -Lsg. dauert sie mehrere Stdn. Die Entlähmung wird durch Behandlung mit isotonischer Rohrzuckerlsg. beschleunigt. Dies erklärt gewisse Widersprüche mit den Feststellungen von OVERTON (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 105. 193; C. 1905. I. 106). In einer isotonischen K-Salzlsg. bleibt der Muskel länger ungeschädigt erhalten als in einer isotonischen Ringerlsg., was sich durch die Herabsetzung der Durchlässigkeit und der Verminderung des H_3PO_4 -Verlustes des Muskels erklärt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 50—95. 12/1. 1922. [29/9. 1921.] Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Max Simon, *Über den Einfluß der Erstickung auf den Permeabilitätszustand von Muskelfasergrenzschichten*. (Vgl. vorst. Ref.). Ersetzt man bei einem in Ringerlsg. überlebend gehaltenen Froschmuskel den eingeleiteten O_2 -Strom durch H_2 , so kommt es zu einer vermehrten H_3PO_4 -Ausscheidung. Durch Wiederzufuhr von O_2 geht die Permeabilitätssteigerung zurück. Die durch Erstickung hervorgerufene Steigerung der Permeabilität läßt sich auch durch den beschleunigten Eintritt der K-Ionen und die damit verbundene Lähmung zeigen. Die bei der Erstickung und bei der Ermüdung auftretenden Muskelveränderungen sind einander sehr ähnlich. In beiden Fällen kommt es zu einer vermehrten Durchlässigkeit von Muskelfasergrenzschichten, die wahrscheinlich durch B. von H_3PO_4 im Muskelfaserinnern hervorgerufen wird. Durch diese Durchlässigkeitssteigerung wird sowohl bei der Ermüdung wie bei der Erstickung die verminderte Erregbarkeit wesentlich mitbedingt. (Ztschr. f. physiol.

Ch. 118. 96—122. 12/1. 1922. [20/9. 1921] Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. der Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Behrendt, *Über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der physikochemischen Struktur auf die Funktion von Froschmuskeln.* (Vgl. vorst. Ref.). Die charakteristischen funktionellen Unterschiede, welche den Semimembranosus vom Gastrocnemius unterscheiden — raschere Zuckung, größerer Wirkungsgrad der Arbeit, leichtere Ermüdbarkeit — sind bedingt durch eine zartere, weniger dicke Beschaffenheit seiner Grenzsichten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 118. 123—67. 12/1. 1922. [20/9. 1921.] Frankfurt, Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

N. C. Paulesco, *Untersuchungen über die Bedeutung des Pankreas bei der Assimilation der Nahrung.* Beim pankreaslosen Hunde bewirken intravenöse Injektionen von Pankreasextrakt sofortiges Absinken des Blutzuckers bis zu einem stark hypoglykämischen Minimum, das in 2 Stdn. erreicht wird und dem allmählichen Ansteigen während der nächsten 12 Stdn. folgt; in dieser Periode wird der Harn zuckerfrei. Auch Harnstoff u. Aceton nehmen in Blut und Harn ab. Am n. Hunde setzt der Extrakt ebenfalls Harnstoff- und Zuckergehalt des Blutes herab. (Arch. internat. de Physiol. 17. 85—109. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 396—97. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Henry S. Plummer, *Beziehungen der Funktion der Schilddrüse und ihres wirk-samen Agens, des Thyroxins, zu den Geweben des Körpers.* Die Verss. mit intra-venösen Injektionen des KENDALLSchen Thyroxins bei Myxödematösen erweisen dieses als das spezifische Inkret der Schilddrüse, aus der es täglich zu 0,5—1 mg an die Gewebe abgegeben zu werden scheint. In Fällen von Exophthalmus mit Steigerung des Grundumsatzes um 60%, und bei großen Kolloidkröpfen ist die Injektion selbst großer Dosen Thyroxin wirkungslos. Von den 3 verschiedenen Arten des Kropfes ist der hypertrophische (Vermehrung des alveolaren Epithels) mit reinem Hyperthyreoidismus, der Kolloidkropf mit Unterfunktion, der adenomatöse mit Exophthalmus verbunden — Bei Infektionskrankheiten wird das in den Geweben deponierte Thyroxin infolge des gesteigerten Stoffwechsels schnell verbraucht, so daß kompensatorisch eine Hypertrophie der Schilddrüse eintritt. Möglicherweise sind in Gegenden mit endemischem Kolloidkropf solche Infektionen des Darmtractus, dessen Bakterienflora die Resorption des J stört, die Ursache für die kolloidale Hypertrophie. (Journ. of the Amer. med. assoc. 77. 243—47. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 421—22. Ref. WEIL.) SPIEGEL.

Joseph C. Aub und James H. Means, *Der Grundstoffwechsel und die spezifisch-dynamische Wirkung von Eiweiß bei Lebererkrankungen.* Bei Lebererkrankungen lag der Grundstoffwechsel innerhalb der n. Grenzen und war auch die Absorption und Assimilation größerer Eiweißmengen im allgemeinen nicht gestört, selbst nicht in schweren Fällen von Lebercirrhose. In diesen war die spezifisch-dynamische Wrkg. des Eiweißes am stärksten ausgesprochen; die Stoffwechselsteigerung ging in erster Linie auf Kosten von Eiweiß und Kohlenhydraten, während Fett daran weniger beteiligt war. Auch in 2 Fällen BASEDOWScher Krankheit entsprach die spezifisch dynamische Wrkg. reichlicher Eiweißgaben durchaus der Norm. (Arch. of internal med. 28. 173—91. 1921. Cambridge [U. S. A.], Massachusetts gen. Hosp.; HARVARD med. school; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 397. Ref. GRAFE.) SPIEGEL.

William De P. Inlow, *Milz und Verdauung.* Untersuchung I. *Die Milz und die Magensaftsekretion.* Vf. fand im Gegensatz zu einigen Literaturangaben nach Entfernung der Milz keinerlei Änderung der Magensaftsekretion mit Ausnahme einer leichten Verminderung der Saftmenge, die wahrscheinlich auf Verminderung des Blutzufusses zum Magen infolge des Eingriffes zurückzuführen ist. (Amer.

Journ. of the med. sciences 162. 325—48. 1921. Univ. of Chicago; Rochester [Minn.], Mayo found.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 402. Ref. SCHEUNERT.)

SPIEGEL.

Fritz Weigert, *Ein photochemisches Modell der Retina* (vgl. Naturwissenschaften 9. 583; C. 1921. III. 916.). Die Wrkg. des Lichtes auf die Retina ist prinzipiell eine photochemische. Dabei sind, was vom Standpunkt des GROTTTHUSCHEN Gesetzes überraschend erscheint, die eigentlich farberzipierenden Zapfen des Auges praktisch farbstofffrei. Um ein photochemisches Modell der Retina zu erhalten, ging Vf. daher von sehr lichtempfindlichen, praktisch farblosen Systemen aus, die er bereits früher rein photochemisch studiert hat und die wie die Zapfen spezifisch auf die verschiedenen Farben reagieren. Er gibt einen Überblick über seine Unters. betreffend die Farbenanpassungen der Ag-Verbb. und die spezifischen Wrkkg. des polarisierten Lichtes. Er unterscheidet zwischen physiologischer, photometrischer und dichrometrischer Farbenanpassung. Bei der ersten handelt es sich um die wirkliche Entstehung neuer Farben wie in den rötlich-blauen Photochloriden. Bei der photometrischen Farbenanpassung sind die Absorptionsänderungen zu schwach, um dem Auge als Nuancenänderung zu erscheinen. Sie lassen sich mit der Meßgenauigkeit der gewöhnlichen Photometer quantitativ feststellen. Die dichrometrische Farbenanpassung tritt bei Belichtung mit polarisiertem Licht als künstlicher Dichroismus auf. Auch Farbstoffe wie Cyanin zeigen eine physiologische Farbenanpassung. Die dichrometrische Farbenanpassung tritt in weniger konz. Farbstoffschichten deutlicher hervor. Sowohl die Ausbleichung wie die dichromatischen Effekte nehmen mit zunehmender Belichtungsdauer außerordentlich stark ab, trotzdem die absorbierte Lichtmenge sich kaum ändert. Auf Grund der Erfahrungen an Cyanin nimmt Vf. an, daß die Stäbchen und Zapfen der Retina einen Farbstoff enthalten, der ähnlich wie das Cyanin im Lichte veränderlich ist. Es ist am natürlichsten, in dem Farbstoff den Sehpurpur zu sehen, wofür noch eine Reihe von Gründen angeführt werden. Die Tafel, die die Farbänderungen des Sehpurpurs während des Ausbleichens zeigt, gibt auch die Farben der Photochloride wieder, die beim Bestrahlen mit gelbem Licht auftreten. Danach liegt beim Sehpurpur eine typische photometrische Farbenanpassung an die grüne Erregungsfarbe vor, die sich qualitativ nicht von den analogen Erscheinungen an den Photochloriden unterscheidet. Vf. vermutet, daß der analytisch bisher nur in den Stäbchen nachgewiesene Sehpurpur auch in den Zapfen vorhanden ist, wenn auch in sehr großer Verdünnung. Aus der Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit der Erregungsart und Intensität kann man eine Erklärung für die Ausschaltung der Stäbchen bei starker Erregung der Netzhaut ableiten. Es arbeiten im hellen Licht die Zapfen mit ihrer angenommenen geringeren, aber frischeren Farbstoffmenge vorteilhafter als die Stäbchen. Im Dunklen füllen sich auch die Stäbchen wieder mit frischem Farbstoff, und die plötzliche farblose Blendung bei Wiederbelichtung findet in den Stäbchen statt, deren Lichtempfindlichkeit sich wie bei den Cyaninschichten schnell bremst. Hierin liegt eine photochemische Deutung der Adaptation. Es läßt sich an dem Cyanin auch eine Analogie für das PURKINJE-Phänomen angeben. Die hohe Lichtempfindlichkeit gerade im ersten Moment, die notwendig ist, um eine Bewegung mit dem Auge erkennen zu können, findet sich auch bei den Farbstoffen und den Photochloriden. Vf. will als Nichtbiologe nur zeigen, daß ganz spezifische Wrkkg. der verschiedenen Farben in der unbelebten Natur vorkommen, welche in ihrem ganzen qualitativen und quantitativen Verlauf die charakteristischen Erscheinungen zeigen, die man sich bei den Vorgängen in der Retina vorstellen muß. Wie die Übertragung der spezifischen physikalischen Wrkkg. der verschiedenen Farben auf die Nervenendigungen in den Stäbchen- und Zapfen-Außengliedern zustande kommt, darüber lassen sich zunächst nur Vermutungen

aufstellen. Die Theorie des Vf., die er als Anpassungstheorie der Lichtwirkungen in der Retina bezeichnet, nimmt an, daß die kaum merklich gefärbten Zapfen zur Farbenperzeption geeignet sind, während die Stäbchen allerdings lichtempfindlicher sind, aber unspezifisch nur auf die Stärke und die absorbierte Menge des Lichtes reagieren. Die physikalische Unters. der Photochlorid- und Farbstoff-Systeme hat zu der Folgerung geführt, daß die erste Wrkg. des Lichtes nach der Abtrennung von Elektronen in einer mechanischen Verschiebung in sehr kleinen Komplexen besteht. Diese Strukturveränderungen sind für die verschiedenen Farben ganz spezifisch. Wenn man dieses Resultat auf den Sebpurpur überträgt, liegt es nahe anzunehmen, daß die Nervenendigungen in den Zapfen-Außengliedern die mechanischen Veränderungen mit der Vermittlung einer bestimmten Farbenempfindung beantworten. Diese Annahme läßt sich nur mit biologischen Unters.-Methoden prüfen. Die Licht- und Farbenwahrnehmungen unter pathologischen und abnormen Bedingungen z. B. bei Druckwirkungen auf Teile des Auges und des Sehnervs oder beim Anlegen elektrischer Potentiale werden vorläufig von der Diskussion ausgeschlossen. Dies gilt auch zunächst von den zeitlichen Änderungen der Lichtempfindungen, die mit der Regeneration des Sebpurpurs, einem noch unaufgeklärten teilweise biologischen Prozeß, in Beziehung stehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 177—197. [4/10. 21/6.] 1921; Leipzig, Physikalisch-Chem. Institut d. Univ.) BYK.

Fritz Schanz, *Die physikalischen Vorgänge bei der optischen Sensibilisation.* (Vgl. Photogr. Korr. 58. 8; C. 1921. III. 695.) Vf. mißt den lichtelektrischen Effekt an einer Reihe fluoreszierender Farbstoffe mit und ohne Zusatz von Eiweiß. Aus der Herabsetzung des Effekts durch das Eiweiß will er schließen, daß dieses in den Farbstoffen durch das Licht erzeugte Elektronen abfängt. Hiermit soll die Sensibilisierung des Eiweißes durch die Farbstoffe zusammenhängen. Derartige Vorgänge sollen in der Augenlinse eine Rolle spielen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 311—20. 4/10. [1/6.] 1921. Dresden.) BYK.

U. Ebbecke, *Die lokale galvanische Reaktion der Haut.* Vf. war durch Unters. der kortikalen Erregungen auf das häufige V. von sog. Dauererregungen hingewiesen worden, zu deren Studium er nach elektrischen Erscheinungen am gereizten Gewebe sucht, um sie an Stelle der vasomotorischen Erscheinungen als Symptom für Gewebsvorgänge zu benutzen. Mittels der für die Prüfung des psychogalvanischen Reflexphänomens üblichen Versuchsanordnung (Methode der WHEATSONESchen Brücke) gelang es ihm, einen positiven Befund zu erhalten. Mechanischer Reiz (Reiben der Hand mit einem Tuch oder einer Bürste) setzt den Hautwiderstand stark herab. Zur Aufklärung der Ursache dieser Widerstandsänderung verglich Vf. den scheinbaren Widerstand für Gleichstrom mit dem wahren OHMECHEN Widerstand für den die Polarisierung ausschaltenden Wechselstrom hoher Frequenz. Der Wechselstromwiderstand erwies sich als viel kleiner als der Gleichstromwiderstand, der erstere verändert sich nicht bei Hautreizung. Der Wechselstromwiderstand ist, wie aus dem Einfluß der Lage der Elektroden hervorgeht, kein Skineffekt im physikalischen Sinne. Aus dem gleich starken Einfluß der dünneren Handrücken- u. der dickeren Handinnenflächenhaut läßt sich vermuten, daß für den Wechselstromwiderstand der Haut hauptsächlich die oberste verhornte Schicht in Betracht kommt. Wenn der Unterschied zwischen dem Wechselstromwiderstand u. Gleichstromwiderstand sich größtenteils durch die Hautpolarisation erklärt, so sind die Schwankungen des Gleichstromwiderstandes, die nicht von ebensolchen des Wechselstromwiderstandes begleitet werden, auf Schwankungen der Membranpolarisierbarkeit zurückzuführen oder, allgemein gesprochen, auf Schwankungen der elektrischen Permeabilität. Solche Schwankungen treten unter anderen ein, wenn die Haut selbst unmittelbar gereizt wird. Man ist also berechtigt den Befund als lokale galvanische Rk. der psychogalvanischen und der neurogalvanischen Rk. an die Seite zu stellen. Als Neben-

beobachtung ergab sich bei den Unterss. mit Gleichstrom die bekannte Erscheinung des psychogalvanischen Reflexphänomens. Um die lokale galvanische Rk. in ihrem Verhältnis zur psychogalvanischen u. neurogalvanischen Rk. näher zu charakterisieren, galt es Anhaltspunkte über den Sitz der Widerstandsschwankungen zu gewinnen. Der elektrischen Unters. muß dabei, wie einige Fehlverss. lehrten, eine Durchfeuchtung der Haut vorausgehen, weil sonst die Erscheinungen in den unter der Hornhaut liegenden Schichten, auf die es ankommt/ verdeckt sind. Die Verss. schließen vasomotorische Änderungen oder die Schweißdrüsen als Ursachen der Rk. aus, und Vf. sieht per exclusionem in den Epithelzellen die Ursache der lokalen galvanischen Rk. Auch einige weitere Eigenschaften der Rk. sprechen für ihren Sitz in den Epithelzellen. Sie ist keine spezifische Eigentümlichkeit der menschlichen Haut, sondern findet sich auch an der Haut des Frosches oder Meerschweinchens, andeutungsweise auch an der Leber. Die physiologisch wichtigste Eigentümlichkeit der durch mechanische Reizung erzielten Leitfähigkeitsänderung ist ihre Reversibilität; je nach der Stärke der Rk. kehrt der durch den Reiz herabgesetzte Widerstand in einigen Minuten oder in Tagen zum anfänglichen Wert zurück. In einigen der Fälle, wo der Ausgleich nach leichten, nicht schädigenden Reizen schnell erfolgt, zeigt das Galvanometer eine physiologische Schwankung in Form einer Erregungskurve an. Um Eigenschaften und Verlauf der Rk. genauer kennen zu lernen, ist es nötig, außer dem mechanischen Reiz auch die anderen Reizarten heranzuziehen. Daß höhere Temp. den Leitungswiderstand des Körpers herabsetzt (thermische Reizwirkung), erklärt sich neben rein physikalischen Gründen durch einen Einfluß der Temp. auf den Zellstoffwechsel. Dafür spricht, daß Erwärmung und Abkühlung umschriebener kleiner Hautstellen den Widerstand nur dann deutlich beeinflussen, wenn sie sehr intensiv und lange eingewirkt haben, und daß die gewöhnlichen, für die Empfindung und für vasomotorische und sekretorische Reflexe wirksamen Temperaturänderungen für den Hautwiderstand schweißdrüsenarmer Stellen so gut wie wirkungslos bleiben. Bringt man *Essigsäure* oder NH_3 -Lsg. auf die Haut, so setzt dies nach einiger Zeit die Leitfähigkeit reversibel herauf (chemische Reizwrkg). *Chlf.* hat wie andere Narkotica nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Leitfähigkeit, auch wenn sich die Hautgefäße reflektorisch erweitern. Ein Induktionsschlag mittlerer Stärke bleibt ohne Wrkg. auf den Widerstand. Dagegen setzt Gleichstrom den Widerstand herunter. Der Gegensatz der galvanischen u. faradischen Wrkg. zwingt dazu, Zellreizungen u. Nervenreizungen auseinander zu halten. Die Verss. des Vf. stützen die biologische Auffassung des galvanischen Stromes in der menschlichen Haut, wobei er jedoch ganz auf dem Boden der Polarisierungstheorie u. der Membrantheorie steht. Als Gründe für seine Anschauung führt Vf. die folgenden an. Der Erfolg mechanischer und elektrischer Einww. auf den Hautwiderstand stimmt in allen Einzelheiten überein; er ist also auch einheitlich zu erklären. Die Wiederkehr derselben Wrkgg. faradischer u. galvanischer Ströme bei der lokalen vasomotorischen u. der lokalen galvanischen Rk. erfordert eine gemeinsame Deutung. Der Befund an der Leiche ist kein Gegengrund, da das lange Überleben der Epidermiszellen auch durch andere Erfahrungen sichergestellt ist und da auch die losgelöste Epidermis unzweifelhafte Reizsymptome (Aktionsströme) zeigt. Dieselben mechanischen, thermischen, chemischen und elektrischen Einww., die zu lokalen Widerstandsherabsetzungen der Haut führen, rufen auch Eigenströme der Haut hervor. Gemeinschaftlich sind bei den Erscheinungen reversible Permeabilitätsänderungen von Zellmembranen. Aktionsströme und Zunahme der Membranpermeabilität und elektrische Leitfähigkeit erscheinen als innerlich verknüpfte Äußerungen einer Erregung. Die ruhende Membran wirkt als Ionensieb und ist der Sitz einer elektrischen Doppelschicht und eines Potentialsprunges. Die Permeabilitätsänderung ist ein recht empfindlicher

Indicator auch für kleine Spuren und Rückstände einer Reizung. Vf. skizziert den Verlauf der Ergebnisse, die sich an das Durchleiten eines elektrischen Stromes durch den Körper anschließen. Er unterscheidet dabei fünf verschiedene Stadien. Er erörtert klinische Anwendungen seiner Befunde, sofern sie verwertbar für die Kenntnis der Zusammenhänge und Übergänge von Erregung, Entzündung und Absterben und für die Lehre von den durch Proteinkörpern hervorgerufenen lokalen u. generellen Reizercheinungen u. entzündlichen Veränderungen sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 190. 230—69. 4/10. [10/5.] 1921. Göttingen, Univ.) BYK.

Jörgen Lehmann, *Über die Hemmungswirkung der Barium-, Strontium- und Calciumchloride bei der Blutgerinnung.* Im Gegensatz zu der fördernden Wrkg. der Ca-, Ba- und Sr-Ionen ist ihre spezifisch hemmende Wrkg. auf die Blutgerinnung wenig bekannt. Sie tritt bei $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schon in einer Konz. von 0,07% des Gemisches ein, wenn man Blut in Gemisch mit $\frac{1}{3}$ -Vol. Salzlsg. verwendet, Ca wirkt schwächer, Sr noch schwächer. (Skand. Arch. f. Physiol. 42. 35—42. Januar 1922. [28/5. 1921.] Lund, Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

D. Wright Wilson und Edward F. Adolph, *Die Verteilung von Nichtproteinstickstoff im Blut von Süßwasserfischen.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 16. 389; C. 1914. I. 1094.) Im Gesamtblut u. Plasma einiger Spezies von Süßwasserfischen, worunter Schmelzschupper u. Teleostier, wurden Nichtprotein-N, Harnstoff, NH_3 , Amino-N, Kreatinin und Kreatin bestimmt. Der Harnstoffgehalt war meist ungewöhnlich niedrig, wobei die Konz. in den Blutkörperchen größer als im Plasma war. Ebenso enthielten die Blutkörperchen mehr Amino-N, der überhaupt den größten Teil des gesamten Nichtprotein-N ausmachte, als das Plasma, während in bezug auf Kreatin die umgekehrte Verteilung — im Plasma sogar ein ungewöhnlich hoher Prozentsatz — gefunden wurde. (Journ. Biol. Chem. 29. 405—11. [9/2 1917.] Fairport [Iowa], United States Fisheries Biological Station.) BEHRLE.

Albert A. Epstein und Paul W. Aschner, *Die Wirkung chirurgischer Eingriffe auf den Blutzuckergehalt.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 18. 21; C. 1914. II. 582.) Es wurde eine Reihe von Fällen, die chirurgische Behandlung benötigten, untersucht. Die Patienten fasteten 12—20 Stdn. vor der Operation, um den Blutzuckergehalt unter gleichen Nabrungsverhältnissen bestimmen zu können. Das Blut wurde dreimal: kurz vor der Anästhesie, sofort nach der Operation u. 24 Stdn. nach der Operation entnommen. Es ließ sich hierbei der Einfluß von Lokal- u. Allgemein-anästhesie, Natur und Ort des Leidens und der Operation, sowie des Blutverlustes feststellen.

Lokalanästhesie schien den Blutzuckergehalt zu erniedrigen, Sückoxydul- und Ätheranästhesie erhöhten ihn sowohl bei Laparotomie, als auch bei extraperitonealen Operationen, wobei die Anästhesie das ausschlaggebende Moment zum Auftreten der Hyperglykämie war. Die ausgeprägteste Zunahme zeigte sich, wenn die Anästhesie 1 Stde. oder mehr dauerte. Nephrektomie ergab über die Wrkg. der Anästhesie noch einen besonderen Anstieg der Hyperglykämie. Bei Blutverlust wurde kaum eine Abweichung vom Durchschnitt erhalten. Postoperative Glucosurie trat nur in einem von 50 Fällen in Erscheinung, u. eine gut ausgeprägte Hyperglykämie noch 24 Stdn. nach der Operation war ungewöhnlich. (Journ. Biol. Chem. 25. 151—62. [29/3. 1916.] New York, Pathological Department of Mount Sinai Hospital.) BEHRLE.

Giovanni Poggio, *Untersuchungen über die Blutreaktion bei Nephritikern und Urämikern.* Bei Niereninsuffizienzen können verschiedene Grade von Acidose festgestellt werden, parallel gehend der Schwere der Erkrankung und der Menge des retinierten N. Auch der Blutdruck ist dementsprechend gesteigert. — Bei Pseudourämie, wo die Symptome nicht von der Insuffizienz der Niere, sondern von Störung

der Hirnzirkulation herrühren, liegt die Blutr. um die Norm, wobei der Rest-N etwas gesteigert ist, der Blutdruck gesteigert sein kann. (Rif. med. 37. 937—44. 1921. Genua, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 414. Ref. LOEWY.) SP.

Emil Savini, *Die Lipoide der Leukocytengranula*. Beschreibung einer Färbungsmethode, mittels welcher nachgewiesen wird, daß die Leukocytengranula neben dem Eiweißbestandteil noch einen lipoiden Anteil enthalten. (Wien. med. Wchschr. 71. 1964—65. 12/11. 1921.)

BORINSKI.

Frida Becher und Richard Müller, *Über die Resistenz der roten Blutkörperchen und das spezifische Gewicht des Bluteserums nach thermischen Einflüssen*. Glühlichtschwitzbäder u. k. Bäder verändern die Resistenz der Körperchen gegen NaCl-Lsgg. nicht, wohl aber die D. des Venenblutes, bald erhöhend, bald erniedrigend, ohne Parallelismus mit der Schweißabgabe. (Ztschr. f. physik. u. diätet. Therap. 25. 385—92. 1921. Wien, Allg. Poliklinik; Ber. ges. Physiol. 10. 411. Ref. MÜLLER.)

SPIEGEL.

F. F. Tisdall, B. Kramer und J. Howland, *Die Konzentration von Natrium und Kalium im Vergleich zu der von Calcium und Magnesium im Serum von Patienten mit aktiver kindlicher Tetanie*. Bei den untersuchten tetanischen Kindern war der Gehalt des Serums an Na und Mg ungefähr n., an K erhöht, an Ca erheblich vermindert. Der Quotient $Na + K : Ca + Mg$, bei n. Kindern = ca. 27,6, war bei tetanischen 44,5. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 252—53. 1921. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 412. Ref. KÜLZ.) SP.

B. M. Jewett, *Studien über die Blutsverwandtschaft von Tieren, wie sie sich äußert in der Zusammensetzung der Serumproteine*. V. *Der Prozentsatz an Nichtproteinen in den Sera von einigen Tieren und Vögeln*. (IV. vgl. R. S. BRIGGS, Journ. Biol. Chem. 20. 7; C. 1915. I. 1130.) Der Gehalt der im Serum n. ernährter Tiere vorhandenen Nichtproteine betrug beim Pferd 1,65%, bei weißen Ratten 1,61, beim Ochsen 1,34, Schwein 1,49, Schaf 1,30, Ziege 1,43, Katze 1,87, Hund 2,01, Guineaschwein 1,23, Huhn 1,42 u. bei der Ente 2,77%. (Journ. Biol. Chem. 25. 21—22. [13/3. 1916.] Berkeley, University of California.)

BEHRLE.

Florence Hulton, *Die Bildung von spezifischen proteoklastischen Fermenten als Antwort auf die parenterale Injektion von fremden Proteinen*. Weiße Kaninchen erhielten in Zwischenräumen von je einer Woche 3 Einspritzungen von 100—800 mg Protein. Sie wurden dann getötet, das Serum des entnommenen Blutes der Einw. des Versuchsproteins unterworfen u. der Gehalt an Nichtproteinstickstoff bestimmt. Ebenso wurde das Serum der Kontrolltiere behandelt. Protamin, Phaseolin und Gliadin werden weder vom n. Serum, noch von dem eines Tieres, dem diese Substanzen eingespritzt waren, verdaut. Casein u. Sojabohnenglobulin werden besser vom n. Serum verdaut als von dem des injizierten Tieres. Edestin und Milchalbumin, in besonders hohem Grade aber BENCE-JONESSches Protein, werden im gleichen Maße vom n. wie vom experimentellen Serum verdaut. (Journ. Biol. Chem. 25. 163—71. [9/3. 1916.] Philadelphia, University of Pennsylvania.)

BEHRLE.

W. Denis, *Notiz über die täglichen Veränderungen der Kreatinausscheidung*. (Mitbearbeitet von Anna S. Minot.) Die Verss. ergaben, daß, wenn auch eine beträchtliche Kreatinausscheidung während des Tages eintrat, doch der Harn der Nachtzeit praktisch kreatinfrei war. In der Mehrzahl der Fälle wechselte bei einer durchaus kreatinfreien Diät die Ausscheidung von Stde. zu Stde. und erreichte ein Maximum ungefähr 2 Stdn. nach der Hauptmahlzeit des Tages. Aus den Resultaten folgern Vf. entgegen den Befunden von POWIS u. RAPER (Biochem. Journ. 10. 363; C. 1917. I. 118), daß die Kreatinausscheidung direkt von der Nahrungsaufnahme abhängt. (Journ. Biol. Chem. 29. 447—51. [31/1. 1917.] Boston, Massachusetts General Hospital; HARVARD Medical School.)

BEHRLE.

6. Agrikulturchemie.

W. H. Macintire, *Die Verwendung von Kalk bei der Bodenbehandlung*. Zusammenfassende Erörterung der Bedeutung des Kalkes, in rohem und gebranntem Zustande, für die Behandlung des Bodens und der Verff. zur Erkennung der Wirkungsweise des Kalkes auf die Bestandteile des Bodens u. auf die anderen zur Ernährung der Pflanzen erforderlichen Nährstoffe. (Sugar 23. 616—18. November 1921. Knoxville, Tenn. Tennessee Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

J. G. Lipman, A. L. Prince und A. W. Blair, *Der Einfluß verschiedener Mengen von Schwefel im Boden auf Ernteertrag, Wasserstoffionenkonzentration, Kalkbedürfnis und Nitratbildung*. Für Soyabohnen und Gerste war Vorbehandlung des Bodens mit mehr als 1000 Pfund S pro Acre schädlich, bei 4000 Pfund waren alle Gerstenpflanzen schon vor der Ernte praktisch getötet und von Soya gediehen selbst bei 2000 Pfund nur wenige. Die [H] wurde durch 200 u. 500 Pfund während der Saison nicht wesentlich geändert, durch 1000—4000 nach der 4.—8. Woche wesentlich gesteigert. Damit steigerte sich meist auch das Kalkbedürfnis, wenn auch nicht in direkter Proportion. Die Nitratmenge war durchschnittlich größer bei den nicht behandelten (fast vegetationsfreien) als bei den behandelten Stellen. In Stellen von höchster [H] wurden beträchtliche Nitratmengen gefunden. (Soil science 12. 197—207. 1921; Ber. ges. Physiol. 10. 381. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SP.

T. J. Murray, *Die Einwirkung von Stroh auf die biologischen Prozesse im Boden*. Zugabe von Stroh hat nach einer gewissen Zeit schädliche Einw. auf die Vermehrung der Nitrate im Boden, ohne daß Verlust an N eintritt. Auch schon vorhandene Nitrate werden vermindert. Beide Wrkgg. wachsen mit der Menge des Strohes. Der Prozeß der NH_2 -Bindung wird bei Zugabe von mehr als 0,9% Stroh verhindert. Die Bakterienzahl wächst mit der Menge des Strohes. Aus Filtrierpapier oder Stroh hergestellte Cellulose hat keine Einw. auf die nitratbildenden Bakterien. (Soil science 12. 233—59. 1921. Washington State College; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 10. 383. Ref. GARTENSCHLÄGER.) SPIEGEL.

F. X. Downing, *Zuckerrohranbau in Cuba*. Vergleich zwischen dem ursprünglichen, unvollkommenen Anbau und dem nach wissenschaftlich erprobten Gesichtspunkten geführten, auf Grundlage der Selbstkosten; er fällt zugunsten dieses aus, bei dem bei geringeren Gestehungskosten größere Erträge erzielt werden. (Sugar 23. 591—93. November 1921. Habana, Cuba.) RÜHLE.

Josef Urban, *Zuckerverluste, die bisher in der Zuckerfabrik nicht kontrolliert werden*. Wie Feldverss. mit zahlreichen Rübensamen verschiedener Herkunft gezeigt haben, sind solche Verluste in den verschiedenen Erfolgen begründet, die die Rübensamenstationen in der Rübenveredlung haben. Manche suchen höchsten Zuckergehalt der Rübe zu erreichen, was ihnen auf Kosten des Ertrags gelingt, andere wieder können in dem Streben nach hohem Gehalte der Rüben nicht einen angemessenen hohen Zuckergehalt erhalten. Nur wenige verstehen es, durch besondere Ausleseverff. hohen Ertrag und hohen Zuckergehalt zu vereinigen. (Listy Cukrovarnické 1921/22. 53; Ztschr. f. Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 46. 53—55. 10/11. 1921. Prag, Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

F. Bibliographie.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Unter Mitarbeit von über 400 Fachmännern herausgegeben von E. Abderhalden. (In 12 Abteilungen.) Lieferung 37—41. Berlin-Wien 1921. gr. 8. Mit Figuren.

Inhalt: Lfg. 37 (Abt. I, Teil 1, Heft 4): Baner, H., Methoden zum Nachweis u. zur Erkennung ungesättigter Verbindungen. Mark 15.

Lfg. 38 (Abt. I, Teil 3, Heft 5): **Arndt, K.**, Die wichtigsten elektrochem. Methoden — **Hamburger, H. J.**, Quantitative Bestimmung von Niederschlägen auf mikro-volumetrischem Wege. — **Lieb, H.**, Mikroelektrolyt. Bestimmung des Kupfers. — **Scheel, K.**, Die Arbeiten mit der Mikrowage. — **Abderhalden, E.**, Das Arbeiten mit der Gewichtszu- u. -abnahmen automat. registrierenden Wage. — **Emden, G.**, Eine gravimetrische Bestimmungsmethode für kleine Phosphorsäuremengen. — **Herzig, J.**, Nachtrag zum Artikel „Über Methoxyl- und Methylimidbestimmung“. Titel, Inh., Sachreg. zu Abt. I, T. 3. Mark 15.

Lfg. 39 (Abt. I, Teil 8, Heft 3): **Schumm, O.**, Nachweis u. Bestimmung von Porphyrin im Blutserum, in der Leber, in der Niere u. anderen Organen u. in Knochen Bildung, Vorkommen u. Merkmale des Hämatins, dessen Nachweis u. Bestimmung im Blutserum. — **Osborne, Th.** u. **Strauss, E.**, Darstellung der Proteine der Pflanzenwelt. — **Schulze, Fr.**, Darstellung von krystallisiertem Eiweiß. — **Samuely, E. †**, u. **Strauss, E.**, Eigentliche Proteine. — **Strauss, E.**, Proteinide. Mark 42.

Lfg. 40 (Abt. II, Teil 1, Heft 1): **Geitel, H.**, Photoelektr. Meßmethoden. — **Schmehlk, R.**, Stereoskopische Arbeitsmethoden, Projektionsmethoden. — **Kaufmann, H.**, Methoden zur Untersuchung von Fluoreszenzerscheinungen. Mark 33.

Juckenack, H., Die Deutsche Lebensmittelgesetzgebung, ihre Entstehung, Entwicklung u. künftige Aufgabe. Berlin 1921. 8. 27 SS. Mark 4,50.

Kayser, H., Lehrbuch der Physik für Studierende. 6. verbesserte Auflage. Stuttgart 1921. Lex. 8. XII u. 562 SS. mit 349 Abbildungen. Mark 72.

Linck, G., Tabellen zur Gesteinkunde für Geologen, Mineralogen, Bergleute, Chemiker, Landwirte u. Techniker zusammengestellt. 5. verbesserte Auflage. Jena 1921. 8. V u. 29 SS. mit 8 Tafeln. Halbleinenband. Mark 15.

Marchandier, A. L., et **Goujon, A.**, Les poisons méconnus. Paris 1921. 8. (Fr. 7,50.)

Flanck, M., Physikalische Rundblicke. Gesammelte Reden u. Aufsätze. Leipzig 1921. 8. 120 SS. Mark 20.

Pummerer, R., Organische Chemie. Dresden (Wiss. Forschungsber.) 1921. 8. XII u. 182 SS. Mark 36.

Reinke, J., Biologische Gesetze in ihren Beziehungen zur allgemeinen Gesetzmäßigkeit der Natur. Vortrag. Leipzig 1921. 8. 31 SS. Mark 7,50.

Reuff, W., Stoffkunde und Warenuntersuchung. Verarbeitung der Textilfasern, Prüfen u. Weiten der Stoffe. 3. verbesserte Auflage. Stuttgart 1921. 8. Gebunden. Mark 45.

Schmidt, Harry, Das Weltbild der Relativitätstheorie. Allgemeinverständliche Einführung in die EINSTEINSche Lehre von Raum und Zeit. Hamburg 1921. gr. 8. 132 SS. Mark 14.

Tammann, G., Aggregatzustände. Leipzig 1921. gr. 8. 300 SS. mit 132 Abbildungen. Mark 75.

Wittig, H., Die Geltung der Relativitätstheorie. Eine Untersuchung ihrer naturwissenschaftlichen Bedeutung. Berlin 1921. gr. 8. 67 SS. Mark 12.

Schluß der Redaktion: den 13. Februar 1922.