

# Chemisches Zentralblatt.

1922 Band I.

Nr. 12.  
(Wiss. Teil.)

22. März.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Haber, *Das Zeitalter der Chemie, seine Aufgaben und Leistungen*. Vortrag über die überragende Bedeutung der Chemie im heutigen Geschichtsabschnitt und die Aufgaben, die ihr, besonders auf dem Gebiete der Biochemie, Kolloidchemie und des Atombaus, gestellt sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 37—40. 24/1. 1922. [16/12.\* 1921.] Berlin.)  
JUNG.

F. Mayer, *Erich Ebler* †. Nachruf auf den Professor für anorganische und analytische Chemie an der Univ. Frankfurt. (Chem.-Ztg. 46. 133. 10/2. Frankfurt a. M.)  
JUNG.

A. Leduc, *Gabriel Lippmann, sein Leben und seine Arbeiten*. Nachruf auf den bedeutenden am 13. Juli 1921 verstorbenen französischen Physiker. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32. 565—70. 30/10. 1921.)  
RÜHLE.

B. Gudden und B. Pohl, *Ein Vorlesungsversuch über lichtelektrische Leitfähigkeit von Isolatoren*. Ein gut isolierendes Elektrometer, dessen auf Spannung geladener Zeiger (bezw. Faden) über einen Krystall (Zinkblende, Diamant, Zinnober) mit der Erde verbunden ist, verliert seine Ladung sofort, wenn der Krystall mit dem Licht einer Bogenlampe bestrahlt wird; am Zinnober, für den das selektive Maximum des lichtelektrischen Leitvermögens im Sichtbaren liegt, läßt sich bei Verwendung spektral zerlegten Lichtes auch gut die Abhängigkeit der Wrkg. von der Wellenlänge zeigen. (Ztschr. f. Physik 5. 387—88. 1921.) P. PRINGSHEIM.\*

L. Zehnder, *Folgerungen aus der Kugelform der einfachsten Atome*. (Mit Modellen.) (Vgl. Zürich 65. 59; C. 1921. I. 236.) Vf. gibt von seinem Standpunkte aus Atom- und Molekularmodelle. Er will daraus eine Dreiteilung der organischen Chemie in Fettkörper, aromatische Körper und Kohlenhydrate herleiten. (Physikal. Ztschr. 23. 53—55. 15/1. 1922. [18.—24/9.\* 1921] Basel.)  
BYK.

Alfred Benrath, *Die Koordinationslehre in der Chemie der Nichtmetalle*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 33. 289; C. 1921. I. 269.) Vf. stellt unter Zugrundelegung der *Koordinationsstheorie* Formeln von Verbb. der Nichtmetalle auf. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 33—35. 20/1. 41—42. 24/1. 1922. [29/12. 1921].)  
JUNG.

F. Wald, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Louis Dubreuil*. (Vgl. DUBREUIL, C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 720; C. 1921. I. 197.) Die von DEBREUIL aufgestellte Regel zur *Best. der Zahl der unabhängigen Bestandteile* hat Vf. bereits früher, wenn auch in ihrer umgekehrten Form, gegeben. Vf. gibt eine Auffassung chemischer Vorgänge, die er im Gegensatz zu der üblichen, von ihm als synthetisch bezeichneten eine analytische nennt. Er stellt sich einen Chemiker vor, der zunächst mit Proben von Phasen zufälliger und unbekannter Zus. zu tun hat. Die Auffassung des Vf. macht deutlich, wie dieser Chemiker zu immer reineren Körpern gelangen kann, aus denen er schließlich die Elemente isoliert. Es ergeben sich bei dieser Betrachtungsweise zugleich die Grenzen für die Variabilität der Zus. jeder einzelnen Phase. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 266—71. 20/5. [8/3.] 1921. Prag.)  
BYK.

M. Bodenstein, O. Hahn, O. Hönlgschmid, R. J. Meyer und W. Ostwald, *Atomgewichtstabellen für das Jahr 1921*. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 1—8. 25/10. [25/9.] 1921. — C. 1921. III. 1489.)  
PFLÜCKE.

Paul Woog, *Über die Dimensionen der Moleküle der fetten Öle und über einige molekulare Lösungsphänomene.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 303; C. 1921. IV. 1191.) Aus den Dimensionen, welche auf W. in monomolekularer Schicht ausgebreitete Öle zeigen, scheint hervorzugehen, daß ihre Moleküle nur einen geringen Grad von Asymmetrie besitzen. In Wirklichkeit ist jedoch die scheinbare Symmetrie die Folge einer durch den fl. Aggregatzustand erleichterten Deformation, wie aus Messungen an den Hauptbestandteilen der Öle, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure, Tristearin und Triolein geschlossen werden kann. Das Verhältnis der Hauptachsen der Ölmoleküle wäre demnach ca. 1—3. Zugunsten dieser Annahmen sprechen Abweichungen vom additiven Verh., welche bei Mischungen von festen, gesättigten mit fl., ungesättigten Verbb. auftreten und sich unter Zuhilfenahme der LANGMUIRSchen Theorie der Oberflächenspannung (Trans. Faraday Soc. 15. Teil 3. 62; C. 1920. IV. 676) dadurch erklären lassen, daß die Doppelbindungen die gesättigten Ketten anziehen. Dies hat bei Molekülen von geringem Querschnitt eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge, während große und starre Moleküle die Ausdehnung der fl. Verbb. hindern u. eine Verkleinerung der Oberfläche bewirken können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 387—89. 16/8.\* 1921.) RICHTER.

Shanti Swapura Bhatnagar, *Studien über Emulsionen. II. Die Phasenumkehrung durch Elektrolyte und die Wirkungen freier Fettsäuren und Alkalien auf das Emulsionsgleichgewicht.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 117. 542; C. 1921. I. 165.) Der Einfluß der Elektrolyte muß zunächst in neutraler Lsg. studiert werden, da die Ggw. von freien Alkalien und Fettsäuren die Verhältnisse unnötig kompliziert und da diese eine bestimmte Wrkg. auf das Emulsionsgleichgewicht ausüben. Zur Herst. der Ölphase wurde *Na-Oleat*, *K-Stearat*, *Li-Stearat*, *Na-Linoleat* benutzt. Als Elektrolyte dienten:  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ . Es ist eine geringere Menge der ternären Elektrolyte Al u. Cr nötig, um die Phasenumkehrung hervorzurufen als bei den divalenten Elektrolyten. Die Reihenfolge der Wirksamkeit ist Al, Cr, Ni, Pb, Ba, Sr-, Ca u. Mg-Ion wirken praktisch merklich wie das Sr-Ion. Dabei ändert sich für die einzelnen Seifen der absol. Betrag der für die Umkehrung erforderlichen Elektrolytmenge. Bei  $Ba(NO_3)_2$  und  $Al_2(SO_4)_3$  wächst die zur Umkehr erforderliche Elektrolytmenge mit dem Vol. der wss. Phase (bezogen auf das Vol. der Ölphase). Diese Verss. wurden mit Li-Stearat angestellt. Für andere Seifen und Elektrolyte ergibt sich das Gleiche. Dieses Resultat stimmt überein mit den Erfahrungen über den Einfluß der Verdünnung der kontinuierlichen Phase auf den Betrag der Koagulation kolloidaler Sole durch Elektrolyte. Vf. bestätigt dieses Verh. an der Koagulation der typischen natürlichen Emulsion der *Milch* durch  $H_2SO_4$ . Freie Alkalien und Säuren verschieben den Umkehrpunkt der Phasen in entgegengesetzter Richtung. Die Teilchengröße der Emulsion ist größer in sauren als in alkal. Lsgg. Infolge des Einflusses des Grades der Dispersion auf die Stabilität von Emulsionen kann man emulsifizierende Agentien erst dann bzgl. ihrer Wrkg. ordnen, wenn man die zugehörige Teilchengröße kennt. Der Einfluß der Elektrolyte auf den Umkehrpunkt verschiedener Seifen spricht für einen Unterschied in ihrer Schutzwrkg. Die Schutzwrkg. nimmt danach in der Reihenfolge ab: K-Stearat, Na-Stearat, Na- und K-Palmitat, K-Oleat, Na-Oleat. Dies ist von Bedeutung für die Auffassung der *reinigenden Wrkg. der Seifen*, die nach neuerer Auffassung mit ihrer Emulgierfähigkeit u. ihrer Schutzwrkg. zusammenhängt, wodurch der Schmutz als Emulsion gebunden wird. Danach sollten die reinigenden Eigenschaften der Seifen stark durch den Elektrolytgehalt des W. beeinflußt werden. Na-Linoleat und Seifen mit etwas freiem Alkali sollten gute Reinigungsmittel sein, da sie feinere Emulsionen geben als Lsgg. von Na-Oleat, wenn man mit reinem W. wäscht. Größere Mengen von Ca- oder Ba-Salzen oder von Salzen dreiwertiger Metalle sind schädlich, ebenso

wie neutrale oder saure Seifenlsgg.; denn die letzteren wandeln sich leicht in „W. in Ölemulsionen“ um, die das W. nur schwer entfernen kann. (Journ. Chem. Soc. London 119. 61—68. Januar 1921. [12/10. 1920.] London, Chem. Lab. of Univ. College.)

BYK.

Hans Vogel, *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viscosität von Flüssigkeiten*. Vf. führt in sein Gesetz den Grenzwert der Zähigkeit für eine Grenztemp., die Temp., für die die Viscosität unendlich wird, sowie die Temp. ein, für die sie gleich 1 wird. Eine analoge Formel gilt auch für den in der Technik angewandten sogen. Zähigkeitsfaktor. Die Formeln ergeben für W., Hg, Öl im ganzen Flüssigkeitsgebiet eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Man kann danach in der Öltechnik aus drei Messungen die ganze Viscositätskurve konstruieren. (Physikal. Ztschr. 22. 645—46. 1/12. [18.—24/9.] 1921.)

BYK.

Ludwig Ebert, *Neuere Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte*. Die Anomalien bestehen in allen Abweichungen von dem Verh., wie es die ursprüngliche ARRHENIUSsche Theorie verlangt. Die Voraussetzung dieser Theorie ist, daß alle Ioneneigenschaften einer Elektrolytlösung in einfachster Beziehung zur Ionenkonz. stehen. Als Ioneneigenschaften werden solche bezeichnet, die in sehr verd. Lsg. als Grenzfall rein additiv sind. Eine Additivität für größere Konz., wie sie tatsächlich häufig beobachtet wird, wird von der Theorie in ihrer einfachsten Form nicht vorausgesagt, sondern muß durch weitere besondere Annahmen begründet werden, z. B. die, daß die Neutralkmoleküle die fragliche Eigenschaft nur in praktisch verschwindendem Maße zeigen oder daß sie sie in gleichem Maße wie die Ionen besitzen. Danach sind die Intensitäten der Ioneneigenschaften pro Liter des gel. Elektrolyten z. B. die molekulare Leitfähigkeit, die Erhöhung des osmotischen Druckes, die akt. M. und die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen, einfach proportional dem Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Daraus folgt die erste Möglichkeit, auf Anomalien zu prüfen, da  $\alpha$  identisch sein muß, wenn es für die gleiche Lsg. aus verschiedenen Ioneneigenschaften berechnet wird. Eine zweite Möglichkeit eröffnet die spezielle Aussage, daß die akt. M. der Ionen ihrer Konz. streng proportional ist oder daß für die Ionen die Gasgesetze gelten sollen. Danach soll die Spaltungsreaktion des Neutralkmoleküls in die freien Ionen vom M.-Wirkungsgesetz beherrscht werden. Qualitativ wird damit gefordert, daß  $\alpha$  mit  $c$ , der Konz. des Elektrolyten in Mol per Liter, variieren muß. Quantitativ wird eine bestimmte Funktion zwischen  $\alpha$  und  $c$  postuliert. Von diesem Verh. weichen die Lsgg. starker Elektrolyte in zweifacher Weise ab. Erstens gibt es gewisse Ioneneigenschaften starker Elektrolyte, die die obige quantitative Anforderung erfüllen; die empirisch ermittelte Abhängigkeit  $\alpha = f(c)$  weicht aber von der theoretisch geforderten ab. Zweitens gibt es andere Eigenschaften bei starken Elektrolyten, die man zum Teil mit großer Wahrscheinlichkeit, zum Teil mit Sicherheit den Ionen zuschreiben kann. Ihr Verh. stimmt aber nicht einmal qualitativ mit den zu erwartenden überein. Denn man findet, daß die Intensität der Eigenschaften eine deutliche Konstanz zeigt, wenn auch  $c$  in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Diese für die starken Elektrolyte sehr kennzeichnenden Eigenschaften bezeichnet Vf. als solche erster Art. Es hat bei der Prüfung auf Anomalien keinen Sinn, andere als genügend verd. Lsgg. zu betrachten, da die Verhältnisse in konz. Lsgg. theoretisch auch für sich n. verhaltende Elektrolyte noch nicht klargelegt sind. Als obere Grenze kann  $c = 0,1$  gelten. Vf. gibt die bei Vergleich der Ionenkonz. der gleichen Lsg. nach osmotischer und elektrischer Methoden gefundenen Resultate an. Die Prüfung der Anwendbarkeit der Gasgesetze auf verd. Ionenlsgg. wird für homogene und heterogene Gleichgewichte gesondert vorgenommen. Der letztere Fall bezieht sich auf die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten. Endlich tritt für die Gasgesetze

die Messung der freien Energie (Affinität) als ergänzender Gesichtspunkt hinzu, wobei Umwandlungsaffinitäten einerseits aus den Löslichkeitsbestimmungen errechnet werden können, andererseits sich aber auch elektrochemisch aus der EK. von Konzentrationsketten ergeben. Auch für chemisch sehr verschiedene Ionen erscheinen die Abweichungen von den Gasgesetzen durchgehend als Funktionen der Totalionenkonz. Diese Gemeinsamkeit spricht gegen Erklärungsversuche mit speziellen Hilfsannahmen (Komplexbildung usw.); sie weist im Verein mit der manchmal beobachteten besonderen Rolle von Ionen höherer Valenz auf die mögliche Herkunft dieser Anomalien aus den allen Ionen gemeinschaftlichen elektrischen Ladungen hin. Als Eigenschaften erster Art bei starken Elektrolyten kommen in Betracht die Aktivität von Ionen in Lösungsmitteln, die selbst konz. Ionenlsgg. sind; optische Eigenschaften, katalytische Eigenschaften. Der zweite Teil der Übersicht beschäftigt sich speziell mit der Hypothese von BJERRUM (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 321; C. 1919. I. 130), nach der die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind und bei ihnen die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen eine maßgebende Rolle spielen. Die Hypothese wird im einzelnen an dem osmotischen Koeffizienten, dem Leitfähigkeitskoeffizienten und dem Aktivitätskoeffizienten der Ionen durchgeführt. Der Aktivitätskoeffizient wird in die formelmäßige Darst. homogener und heterogener Gleichgewichte, in die freie Energie bezw. Umwandlungsaffinität eingeführt. Bei Betrachtung der Hydratation der Ionen muß die scheinbare Aktivität der Ionen eingeführt werden. Der Aktivitätskoeffizient besitzt bei Berücksichtigung dieses Umstandes nur Nährungscharakter. Dies folgt auch aus dem Einfluß, den auf ihn die verschiedene Größe der Ionen und ihre ganz verschiedenen spezifischen Strukturen ausüben. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 18. 134–96. 15/12. [19/7.] 1921. Würzburg.)

BYK.

Leonard B. Loeb, *Die Beweglichkeit von Elektronen*. (Vgl. Proc. National Acad. Sc. Washington 6. 435; C. 1921. I. 714.) Die durch  $N_2$  und  $H_2$  bei atmosphärischen Druck wandernden Elektronen zeigten bei den Vers. des Vf. eine weit höhere Beweglichkeit, als andere Beobachter vor ihm gefunden hatten. Er mißt diese Beweglichkeiten daher jetzt nochmals genau. In  $N_2$  wurden sie mittels Hochfrequenzschwingungen aus zwei parallel geschalteten Hochfrequenzröhren der Western Electric Co. bestimmt. Die Meßmethode war die RUTHERFORDSche Wechselstrommethode. Die Elektronen waren Photoelektronen. Der zu der Elektrometerelektrode führende Strom wurde als Funktion des Wechselstrompotentials zwischen den Platten gemessen. Der gegen das Potential aufgetragene Strom lieferte eine Beweglichkeitskurve. Die Frequenzen variierten von 7000 bis zu 150000 per Sekunde. Man fand so außerordentlich hohe Beweglichkeiten. Bei 600 mm Druck hatte man Beweglichkeiten der Größenordnung von 15000 cm/sek. Dabei war die Beweglichkeit nicht konstant, sondern eine Funktion von Feldstärke und Druck. Die Möglichkeit, überhaupt derartig hohe Beweglichkeiten zu messen, beruht darauf, daß Verunreinigungen des Gases sorgfältig vermieden wurden, und auf der Benutzung sehr hoher Frequenzen. Aus letzterem Grunde bekam man Beweglichkeiten rein elektronischer Ladungsträger, weil bei den benutzten kleinen Zeitintervallen nur solche Elektronen zu den Elektroden gelangen konnten, die sich noch keine Atome angelagert hatten. Die von früheren Autoren erhaltenen kleineren Beweglichkeiten beziehen sich wahrscheinlich auf Elektronen, die nicht während ihres ganzen Weges frei von ponderablen Atomen waren. Die Veränderlichkeit der Beweglichkeit zeigt, daß diese Größe für Elektronen überhaupt kein fundamentaler Begriff ist. Vielmehr scheint die Beweglichkeit durch die Eigenenergie des Elektrons beeinflußt zu werden. Eine Energievermehrung des Elektrons zwischen zwei Stößen, wie sie zur Erklärung der beobachteten Veränderlichkeit der Beweglichkeit erforderlich ist, weist auf partielle elastische Zusammenstöße mit den Gas-

molekülen hin. (Proc. National Acad. Sc. Washington 7. 307—10. Nov. [17/8.] 1921. Univ. Chicago, RYERSON Physic. Lab.) BYK.

Hans Weigt, *Die elektrischen Momente des CO und CO<sub>2</sub>-Moleküls*. Auf Veranlassung von DEBYE hat Vf. die DE. von CO und CO<sub>2</sub> in ihrer Abhängigkeit von der Temp. untersucht, um mit Hilfe der DEBYESchen Dipoltheorie die elektrischen Momente der Moleküle zu bestimmen und dadurch einen Anhalt für das Molekülmodell zu gewinnen. Nacheinander wurden Luft, CO und CO<sub>2</sub> in einen auf die gewünschte Temp. geheizten Kondensator gebracht. Die Änderung seiner Kapazität wurde mittels elektrischer Schwingungen unter Benutzung des Überlagerungsempfanges der drahtlosen Telegraphie bestimmt. Die Verss. bestätigten die Abhängigkeit der DE. von der Temp. in der von der DEBYESchen Theorie verlangten Weise innerhalb der Meßfehler. Für die elektrischen Momente ergab sich:

$$\mu_{\text{CO}_2} = (0,1420 \pm 0,0017) 10^{-18}, \mu_{\text{CO}} = (0,1180 \pm 0,0016) 10^{-18}.$$

Ein Vergleich der Messung mit den aus der LORENZ-LORENTZschen Formel folgenden optischen Brechungsindices zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung, obwohl die Brechungsindices durch das bei Dipolgasen anomale Ultrarot extrapoliert werden mußten. (Physikal. Ztschr. 22. 643. 1/12. [30/9.] 1921. Göttingen.) BYK.

Wilhelm H. Westphal, *Bericht über die Druckkräfte elektromagnetischer Strahlung*. Grundsätzlich ist der Strahlungsdruck auf den elektromagnetischen Impulsatz und die aus der Relativitätstheorie resultierende M. der Energie zurückzuführen. Es werden im theoretischen Teil des Berichtes zunächst Probleme behandelt, bei denen die Beugung vernachlässigt werden kann. Dies setzt voraus, daß die Dimensionen des Körpers, auf den der Druck ausgeübt wird, groß gegen die Wellenlänge der Strahlung sind. Unter den Problemen, bei denen die Beugung eine Rolle spielt, betrachtet Vf. als Sonderfälle den einer vollkommen reflektierenden Kugel, einer dielektrischen Kugel, einer absorbierenden Kugel sowie den Grenzwert der Strahlungskraft für kleine Wellenlängen. Die von einer ebenen Welle auf atomistische Gebilde ausgeübte Kraft wird zunächst für einen idealen in einer Richtung schwingungsfähigen PLANCKSchen Oscillator berechnet. Doch sind die wirklichen BOHRschen Atome keine idealen Oscillatoren. Für die Berechnung der Strahlungskraft, die auf ein der BOHRschen Theorie entsprechendes Atom wirkt, fehlt zurzeit jeder Anhaltspunkt, da der zeitliche Abfall des Absorptions- und Emissionsvorganges ganz unbekannt ist. Es werden Berechnungen über die von der Strahlung auf bewegte Körper ausgeübte Kraft angegeben. Die Erhaltung des Drehimpulses der Strahlung läßt sich auf die BOHRsche Theorie der Serienspektren anwenden. Die Größe des mechanischen Drehimpulses, den das Licht auf ponderable Körper überträgt, ist absol. zu klein, um beobachtet zu werden. Als einzigen experimentellen Beweis des Drehimpulses muß man das Auswahlprinzip und die Polarisationsregel ansehen, die im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigen. Im experimentellen Teil seiner Übersicht geht Vf. auf die Messungen der n. und der tangentiellen Komponente des Strahlungsdruckes ein. Es folgen Beobachtungen über den Strahlungsdruck bei der Brechung u. Reflexion an durchsichtigen Medien sowie über den Rückstoß der Strahlung. Als Sondergebiet schließt sich die Photophorese an, sowie die Druckkräfte der Strahlung auf Gas-moleküle. Der Strahlungsdruck spielt bei einer Reihe von kosmischen Erscheinungen eine Rolle. So läßt sich die Bewegung einer Kugel um die Sonne unter gleichzeitiger Wrkg. der Gravitation und des Strahlungsdruckes behandeln. Bei der ungeheueren Temp., die im Innern des Fixsterns herrscht, ist der Strahlungsdruck neben dem Gasdruck nicht zu vernachlässigen. Es wird das daraus resultierende Strahlungsgleichgewicht der Sterne nach EDDINGTON behandelt. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik 18. 81—133. 15/12. [20/4.] 1921. Berlin-Zehlendorf.) BYK.

Peter Lertes, *Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten und der*

*elektrischen Doppelbrechung bei Flüssigkeiten.* C. BERGHOLM (Ann. der Physik [4.] 65. 128; C. 1921. III. 803.) hat auf Grund seiner Messungen an den Temperaturkoeffizienten der DE.  $\epsilon$  und der elektrischen Doppelbrechung von FLI. Abweichungen gefunden von der durch DEBYE begründeten, durch BORN und GANS erweiterten Dipoltheorie. Im Gegensatz dazu stellt der Vf. sogar eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Theorie fest. Nach GANS und ISNARDI läßt sich  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \cdot D$  ( $D =$  Dichte) als Funktion der Temp. angeben. Vf. findet für die Koeffizienten dieser Gleichung gute, quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Aus diesen Koeffizienten werden verschiedene Molekularkonstanten (Dipolmoment, Koeffizient der quasielastischen Bindung, das wahrscheinlichste Molekularfeld bei 273° abs.) berechnet. Für den Temperaturkoeffizienten der Kerrkonstante liefert die BORNsche Theorie Werte, die qualitativ denselben Gang aufweisen wie die Messungen. Besser wird die Übereinstimmung, wenn nach GANS in der Theorie auch für die elektrische Doppelbrechung die Molekularfelder berücksichtigt werden. Das entgegengesetzte Urteil BERGHOLMS wird durch ein Mißverständnis der Formeln aufgeklärt. Eine wesentliche Forderung ist, daß zusammengehörende Werte von Kerrkonstante, Brechungsexponent,  $D$ . und DE. gleichzeitig neu bestimmt werden, da es sich um geringfügige Abweichungen handelt. Abweichungen an  $CS_2$  werden durch unzulässige Benutzung alter Messungen erklärt. (Ztschr. f. Physik 5. 257—68. 1921.) OLDENBERG.\*

W. Schottky, *Dynamisches Quantengewicht, Molekülsymmetrie und Ferromagnetismus.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 22. 1; C. 1921. I. 701.) Vf. berichtigt zunächst einen Vorzeichenfehler in seiner früheren Arbeit. Er läßt die Meinung fallen, daß bei quantenhaften Rotationen jeder der beiden Umlaufsinne mit dem dynamischen Quantengewicht 1 zu bewerten sei. Statt dessen sagt er jetzt: Bei der statistischen Berechnung der Gesamthäufigkeit irgendwelcher Zustände in koexistenten Phasen sind alle Vertauschungen gleicher Elemente untereinander in den einzelnen Phasen zu unterschlagen, falls, wie üblich, die Quervertauschungen durch die verschiedenen Phasen hindurch unterschlagen werden. Sind in der Berechnung des Phasenraums bzw. der Anzahl der Quantenzellen in irgend einer Phase bereits solche Vertauschungen enthalten, so ist nachträglich durch diese Vertauschungszahlen zu dividieren. Wenn sich auch nach der revidierten Theorie das  $H_2$ -Molekül dem NERNSTschen Theorem fügt, so ist das sicher nicht der Fall für zweiatomige Moleküle, die aus verschiedenen Atomen bestehen, wie HCl und CO. Vf. macht einige Bemerkungen zur Frage des Quantengewichtes der Atome im untersten Quantenzustand. Das empirische Quantengewicht 1 für A und Hg kann nicht durch die Symmetrieeigenschaften der Atome erklärt werden. Dagegen bieten magnetische Eigenschaften die Möglichkeit, den Wert der chemischen Konstante dieser Substanzen zu erklären. Vf. nimmt nämlich an, daß nicht erst bei höheren Temp., sondern bereits bei meßbaren oder sogar unmeßbar tiefen Temp. in bezug auf den Umlaufssinn der Atome in den festen Körpern eine völlige Desorientierung einsetzt, die in gewissen Fällen einen praktischen Widerspruch mit dem NERNSTschen Theorem oder wenigstens mit der bisherigen Art seiner Anwendung bedeuten kann. Gestützt wird diese Annahme durch gewisse Tatsachen auf dem Gebiete des Para- und Ferromagnetismus. Liegt die charakteristische Temp. insbesondere für die Umkehr aller Umlaufsrichtungen im Atom so tief, daß bei den tiefsten noch meßbaren Temp. bereits in bezug auf den Umlaufssinn völlige Desorientierung eingetreten ist, so wird für jede Unters. der betreffende Körper sich so verhalten, als ob er von  $T = 0$  an das dynamische Quantengewicht 2 pro Atom besäße. Nimmt man an, daß dies für A, Hg, Zn, Cd der Fall ist, so hat man das Fehlen des log 2 Gliedes in der chemischen Konstante darauf zurückgeführt, daß sowohl im Dampf wie im festen Körper das Gewicht 2 anzunehmen ist. Um das Auftreten des log

2 Gliedes bei Na und K zu erklären, würde dagegen hier bei den tiefsten Temp., bis zu denen die spezifischen Wärmen verfolgt sind, mit einer völligen Orientierung der Elektronenumlaufsinne im festen Zustande zu rechnen sein. An Stelle des Ausgangspunktes des Vf., des NEERNST'schen Theorems, sind bei ihm noch keine neuen Aussagen von ähnlicher Einfachheit und Bestimmtheit getreten; doch scheint dafür die quantentheoretische Betrachtungsweise eine Mannigfaltigkeit von theoretischen und experimentellen Problemen und Beziehungen hervortreten zu lassen, zu denen das NEERNST'sche Theorem nicht führt. (Physikal. Ztschr. 23. 9—13. 1/1. 1922. [3/11. 1921.] Schloß Schaumburg a. d. Lahn.) BYK.

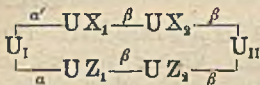
W. Adriani, *Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vf. verteidigt die photochemische Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit von PERRIN gegen einige gegen sie erhobene Einwände und bringt an ihr gewisse Modifikationen an. Zum Schluß wird eine Einteilung der photochemischen Proz. gegeben. (Chem. Weekblad 18. 613—15. 29/10. [21/7.] 1921. Dordrecht.) BYK.

J. Eggert und W. Noddack, *Anwendung der Quantentheorie auf die photographische Trockenplatte*. (Physikal. Ztschr. 22. 673—74. 15/12. 1921. — C. 1922. I. 169.) BYK.

Fritz Weigert, *Über das Einsteinsche photochemische Äquivalenzgesetz*. (Vgl. EGGERT u. NODDACK, Physikal. Ztschr. 22. 673; vorst. Ref.) Vf. hat das EINSTEIN'sche Gesetz an einem festen System bestätigt. Zur Unters. kamen AgCl-Gelatineemulsionen (Auskopierpapiere). Sie enthalten außer Gelatine und AgCl noch überschüssiges AgNO<sub>3</sub> und l. organische Ag-Salze, und die Färbung im Licht beruht auf der Ausscheidung von fein verteiltem metallischen Ag. Dieses wurde nach der nephelometrischen Methode bestimmt. Dabei zeigte sich, daß das im Licht neu gebildete Ag nicht aus dem AgCl, sondern praktisch nur aus den überschüssigen l. Ag-Salzen stammt. Mit der Belichtung wächst die Ag-Menge anfangs langsam; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aber bald zu, um mit dunkler werdender Färbung der Schicht wieder abzunehmen. Wahrscheinlich bildet sich während der Belichtung ein Sensibilisator, der in diesem Fall nur das Ag selbst sein kann. Die Prüfung des Äquivalenzgesetzes geschah mit dem monochromatischen blauen Licht der Hg-Lampe, das mit dunklen Co-Gläsern und einer dicken Schicht von 0,5% Chininsulfat, welche auch das Violett 406  $\mu\mu$  vollständig absorbiert, herausgefiltert wurde. Die Energie der Strahlung wurde mit einem Flächenbolometer von LUMMER und KUELBAUM und die Absorption für Blau 436  $\mu\mu$  mit dem Spektralphotometer von KÖNIG und MERTENS gemessen. Die Messungen zeigten, daß das Güteverhältnis nur dann im Sinne des EINSTEIN'schen Gesetzes in der Höhe von 1 herauskam, wenn nicht die gesamte von dem Ag und AgCl absorbierte, sondern nur die von Ag allein absorbierte Lichtmenge berücksichtigt wurde. Das Güteverhältnis wurde mit zunehmender Belichtungszeit und Färbung der Schicht immer ungünstiger, erreicht aber bei Extrapolation auf die Ag-Menge 0 den theoretischen Wert 1. Die Tatsache, daß gerade das metallische Ag, also der bei der photochemischen Rk. entstehende Bestandteil, lichtempfindlich ist, verlangt eine besondere Deutung des Mechanismus, da die Energie von den quantenhaft absorbierenden Ag-Atomen auf die leicht zersetzlichen Ag-Salze übertragen werden muß. Dieses kann nicht wie bei Gasen durch Zusammenstöße geschehen. Vf. nimmt einen inneren lichtelektrischen Effekt an, bei welchem Elektronen vom Ag emittiert und von einem benachbarten elektronenfängenden Molekül aufgenommen werden. Bei den Verss. von EGGERT und NODDACK (l. c.) erscheint dem Vf. die Absorption der gelben Ag-Schichten im Violett unerwartet gering. Er hat selbst Messungen über diese Absorption nach einer photographischen Methode ausgeführt, die höhere Adsorption von 73—84% ergaben. Das EINSTEIN'sche Gesetz erscheint

danach im Fall der Trockenplatte noch nicht experimentell bestätigt. (Physikal. Ztschr. 22. 674—76. 15/12. [18—24/9.\*] 1921. Leipzig.) Byk.

**Maximilian Camillo Neuburger**, *Die Existenz von Isotopen des Urans und das Meitnersche Kernmodell*. Vf. zeigt, daß entgegen dem Umwandlungsschema von O. HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1131; C. 1921. III. 456), das vier Uranisotope fordert, nur die beiden Isotopen  $U_I$  u.  $U_{II}$  existieren können. Die Unterss. von ST. MEYER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 121. [IIa] 1403) über die Intensität der  $\alpha$ -Strahlung des Mischelementes U und ebenso ein Vergleich des von HAHN (Physikal. Ztschr. 20. 529; C. 1920. I. 407) bestimmten Verhältnisses  $Pa : U$  mit dem von MEYER (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. 483; C. 1921. III. 457) und KIRSCH (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 129. 309; C. 1921. I. 607) gefundenen sind höchstens mit der Existenz von drei Uranisotopen verträglich. Nach dem von Vf. auf Grund des MEITNERSchen Kernmodells (Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847) aufgestellten Umwandlungsschema des  $U_I$  kann  $U_{III}$  nur ein Isotop 3. oder 4. Ordnung sein (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 161; C. 1922. I. 439). Da aber die Zerfallskonstante von  $U_I$  sich aus der Zahl der von 1 g U



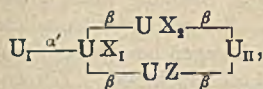
pro Sekunde emittierten  $\alpha$ -Teilchen nur dann zu dem auf anderem Wege festgestellten Werte ergibt, wenn man die Zahl der Isotopen gleich 2 setzt, müssen  $U_{II}$  u.  $U_{III}$  identisch sein. Vf. kommt so zu nebenstehendem Umwandlungsschema. Die Zählung der emittierten Teilchen ist allgemein ein Kriterium für die Existenz von Isotopen vierter Ordnung. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 321—26. 9/12. [10/9.] 1921. Wien.) WOHL.

**Maximilian Camillo Neuburger**, *Das Meitnersche Kernmodell der Radioelemente als Grundlage einer Beziehung zwischen Reichweite und Gesamtzahl der Kernbausteine der  $\alpha$ -Strahler*. Die Reichweite fast aller  $\alpha$ -Strahler läßt sich, wie H. TH. WOLFF (Physikal. Ztschr. 22. 352; C. 1921. III. 847) gezeigt hat, als Funktion von Kernmasse und -ladung und der Gesamtzahl der Kernbausteine darstellen. Nimmt man für letztere Funktion das MEITNERSche Kernmodell als Grundlage (Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847), so ergeben sich die Reichweiten mit größerer Genauigkeit als nach WOLFF. Sieht man — ebenso wie WOLFF — von  $Ra$  u.  $Th$  ab, so ist der mittlere Fehler gegenüber den experimentellen Werten nur  $\pm 0,8\%$ . Die Berechnung der Reichweite für die von HAHN angenommenen hypothetischen Isotopen  $U_{III}$  u.  $U_{IV}$  (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 99. 321; vorst. Ref.) führt zu Werten, die sich bei Existenz der Isotopen bemerkbar gemacht haben müßten. [(Ztschr. f. physik. Ch. 99. 327—31. 9/12. [20/9.] 1921. Wien.) WOHL.

**Maximilian Camillo Neuburger**, *Ein neues Kernmodell*. Es wird das von LISE MEITNER (Naturwissenschaften 9. 423; C. 1921. III. 847) angegebene Kernmodell radioaktiver Elemente dadurch erweitert, daß die nach RUTHERFORD (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 97. 347; C. 1921. I. 117) möglichen  $\alpha$ -Teilchen ( $e = 2$ ,  $m = 3$ ) und  $H$ -Teilchen ( $e = 1$ ,  $m = 2$ ) als Kernbausteine eingeführt werden. Die keiner Anwendung fähige allgemeine Formel wird dahin vereinfacht, daß zu den MEITNERSchen Bausteinen nur das neutrale Isoheliumatom ( $\alpha' + 2\beta$ ) neu aufgenommen wird. Die Zahl der im Kern vorhandenen He-Ionen ( $\alpha' + \beta$ ) wird auf  $\leq 1$ , die der freien  $\beta$ -Teilchen auf  $\leq 2$  beschränkt. Die Uranabkömmlinge müssen nach der vereinfachten Formel außer den freien  $\alpha$ -Teilchen mindestens 3 He-Atome ( $\alpha' + 2\beta$ ) u. 2 Isoheliumatome, die Thoriumabkömmlinge mindestens 2 He-Atome enthalten. Die noch fehlenden schweren Kernbausteine können sowohl He-, als auch Isoheliumkerne sein. Die Formel ist also nicht eindeutig.



Vf. setzt die Zahl der Isoheliumatome willkürlich gleich der nach seiner Formel maximal möglichen Zahl und gibt die resultierenden Kernformeln für alle Glieder der U- u. Th-Familien wieder. Das im zweiten vorangehenden Referat angegebene



Schema der Umwandlung von  $U_I$  in  $U_{II}$  wird aufrecht erhalten. Möglich ist aber auch nebenstehendes Schema, also ein dualer  $\beta$ -Zerfall, der durch sukzessives Instabilwerden eines  $(\alpha' + 2\beta)$ - und  $(\alpha' + 2\beta)$ -Teilchens u. Rückbildung des  $(\alpha' + \beta)$ -

Teilchens zu  $(\alpha' + 2\beta)$  erklärt werden kann. (Ztschr. f. physik. Ch. 99. 454 bis 473. 22/12. [18/10.] 1921. Wien.)

WOHL.

**A. Rubinowicz**, *Über die Intensitätsdissymmetrie beim Starkeffekt der Balmerlinien*. Die von STARK, sowie LUNELUND beobachtete, von den Anregungsbedingungen abhängige Dissymmetrie der Intensität der im elektrischen Felde auftretenden Feinstrukturkomponenten der BALMERSchen Linien wird von STARK (vgl. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik. 17. 161; C. 1921. I. 477.) als Prüfstein der BOHRschen Theorie angesehen. Vf. versucht (unter Heranziehung der BOHR-KRAMERSchen Ausführungen) in erster Annäherung die stationären Starkeffektbahnen mitsamt den säkularen Störungen zu berechnen. (Ztschr. f. Physik 5. 331—334. 1921; Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 1367. Referent SWINNE.) PFLÜCKE.

**Arthur Llewelyn Hughes**, *Bericht über die Photoelektrizität, einschließlich Ionisierungs- und Strahlungspotentialen und damit zusammenhängender Effekte*. Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiet der lichtelektrischen Wrkg. seit 1913. (Bull. Nat. Res. Council Washington 2. 83—169; Ausführl. Ref. vgl. Physikal. Ber. 2. 1368. Referent P. PRINGSHEIM.) PFLÜCKE.

**Léon Schames**, *Eine einfache Verbesserung des Gesetzes von den übereinstimmenden Zuständen*. Vf. wählt als Reduktionstemperatur  $T_k \frac{v_0}{v_k}$  ( $T_k$  kritische Temp.,  $v_k$

kritisches Vol.,  $v_0$  Vol. beim absl. Nullpunkt und verschwindendem Druck). Man kann es so erreichen, daß die BOYLE- und GAY-LUSSAC Temp. auch bei He und  $H_2$  mit denen der übrigen Substanzen korrespondieren. Um zu zeigen, wie die mittleren Zustandsgebiete mittels der vorgeschlagenen Redk. dargestellt werden, gibt er ein Diagramm seiner vier charakteristischen Kurven. Während die Red. mittels der kritischen Größen nur die nächste Umgebung des kritischen Punktes richtig wiedergibt, gestattet die neue für den AVOGADROSchen Zustand sich ergebende Red. die Wiedergabe eines weit größeren Zustandsgebietes. (Physikal. Ztschr. 22. 644—45. 1/12. [18—24/9.\*] 1921. Frankfurt a. M.)

BYK.

## B. Anorganische Chemie.

**A. Gutbier, Fr. Heinrich und J. Huber**, *Über den Einfluß des Gefrierens auf kolloides Selen*. 2. Mitteilung. (1. Mitt. vgl. GUTBIER und FLURY, Kolloid-Ztschr. 29. 161; C. 1922. I. 312.) Die Empfindlichkeit undialysierter, mit  $SO_2$  bereiteter kolloider Se-Lsgg. gegen Kälte steigt mit der Gefrierdauer an. Länger andauerndes Gefrieren bewirkt sogar Ausflockung im Eis. Dialysierte und nicht dialysierte Präparate zeigen in dieser Hinsicht keine grundsätzlichen Unterschiede. Die Red. von  $SeO_3$  durch  $SO_2$  wird durch Einfrieren der Gemische erheblich gehemmt. Bleibt das System sehr lange gefroren, so flockt das Kolloid im Eise aus. Hierdurch scheint der Reduktionsvorgang in der gefrorenen M. wieder befördert zu werden, so daß schließlich in der lange gefrorenen M. mehr Se ausgeschieden ist als in einer bei gewöhnlicher Temp. aufgehobenen Vergleichsprobe. Die Ausflockung der gefrorenen Sole beginnt im allgemeinen an der Berührungsstelle mit der Luft. Die Form des Gefäßes hat auf die Ausflockung der gefrorenen Kolloide einen bestimmten Einfluß. In Capillaren sind die dispersen Systeme kaum zum

Gefrieren zu bringen. (Kolloid-Ztschr. 29. 287—93. Dez. [15/9.] 1921. Stuttgart, Techn. Hochsch.) RICHTER.

**B. W. Wood** und **M. Kimura**, *Banden- und Linienspektren des Jods*. Das Spektrum des Joddampfes im Geißlerrohr wird in der 5. Ordnung eines großen Plangitters (Auflösungsvermögen fast 450000) untersucht. Bei geringer Stromdichte überwiegt das Bandenspektrum zwischen 5200 und 7000, dagegen bei großer Stromdichte oder hoher Temp. (Heizung der Capillare) das Linienspektrum. Ein kontinuierliches Spektrum zwischen 4300 und 4800 verhält sich im wesentlichen wie das Bandenspektrum, es wird bei heller werdendem Linienspektrum geschwächt. Außerdem ist das kontinuierliche Spektrum sehr stark bei hohem Dampfdruck (Erhitzen des Rohransatzes mit Jod), andererseits schwach bei niederem Dampfdruck. Ein Vergleich des Emissionsbandenspektrums mit dem Absorptionsspektrum des Joddampfes zeigt, daß letzteres alle Emissionsbanden, daneben aber noch zahlreiche andere enthält. Mit großer Dispersion wird das bereits bekannte, allmähliche Verschwinden des Absorptionsbandenspektrums von J mit steigender Temp. untersucht; verschiedene Teile werden sehr verschieden geschwächt. Deshalb ist die Erklärung unzureichend, daß lediglich die Moleküle infolge der Dissoziation seltener werden. Das Linienspektrum des J., unterschieden nach Bogen- und Funkenlinien je nach dem Verh. bei Änderung der Stromdichte, wird in einer Tabelle auf  $\frac{1}{10}$ , zum Teil auf  $\frac{1}{100}$  Å.-E. genau mitgeteilt. Von den Funkenlinien zeigen viele Feinstruktur, die mit einem Stufengitter untersucht und im einzelnen mitgeteilt wird. Der häufigste Typus ist eine Serie von vier bis fünf Linien, ausgedehnt insgesamt über wenige Zehntel Å.-E., nach kurzen Wellen zu enger und schwächer werdend. (Astrophys. Journ. 46. 181—196; Physikal. Ber. 2. 1364. Referent OLDENBERG.) PFLÜ.

**B. W. Wood** und **M. Kimura**, *Zeemaneffekt für die Jodlinien*. Der Zeemaneffekt für die Feinstrukturen der Jodlinien 5691, 5465, 4632, 5161, 5338, 5345, 5625 wird mit einem Stufengitter von 20 Platten in Feldern bis etwa 10000 Gauß gemessen und eingehend beschrieben. Ähnlich gebaute Feinstrukturen können sehr verschiedenen Zeemaneffekt zeigen. Bestimmte Angaben über den Paschen-Backeffekt werden nicht gemacht, jedoch scheinen die Beschreibungen im einzelnen auf eine entsprechende Vereinfachung mit zunehmendem Magnetfeld hinzuweisen. (Astrophys. Journ. 46. 197—205. 1917.) OLDENBERG.\*

**William C. Sproesser** und **Guy B. Taylor**, *Dampfdruck wässriger Lösungen von Salpetersäure*. Es werden Totaldrucke und Partialdrucke wss. Lsgg. von  $\text{HNO}_3$  bei 0, 35, 50, 65 und 80° und den  $\text{HNO}_3$ -Konz. 20, 40, 56, 68 und 80 Gewichtsprocente nach der dynamischen Methode gemessen. Die die Lsg. durchströmende Luft gab ihre Dämpfe an festes  $\text{NaOH}$  ab.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NO}_2$  wurden analytisch bestimmt. Die Drucke wurden unter der Annahme, daß die Gesetze idealer Gase gelten, berechnet. Es wird eine für technische Zwecke gedachte Tabelle und graphische Darst. der Total- und Partialdrucke von 10 zu 10° u. von 10 zu 10%  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der Lsg. gegeben.  $\text{NO}_2$  tritt erst bei 50° u. 80%  $\text{HNO}_3$  im Dampf auf, u. zwar zu 0,05%. Die 90%ig. Säure ließ sich nur bei 0° messen. Die Resultate stimmen mit denen von BURDICK u. FREED (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 518; C. 1921. III. 593), die ein beschränkteres Gebiet durchgemessen haben, sehr gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1782—87. August [14.] 1921. Experimental Station of E. J. DU PONT DE NEMOURS and Company.) WOHL.

**Thomas Wallace** und **Alexander Fleck**, *Einige Eigenschaften des geschmolzenen Natriumhydroxyds*. 1. Wassergehalt. Durch Schm. von  $\text{NaOH}$  im Vakuum wurde ein durchschnittlicher Gehalt an W. von 1,1% gefunden. — Einw. auf Fe, Ni, Cu an der Luft. Bei Temp. zwischen 350° und 600° ist die Menge des in  $\text{NaOH}$  gel. Metalls nicht sehr hoch; am höchsten beim Cu, und zwar 0,73%. Fe wird weniger heftig angegriffen als Cu, dagegen stärker als Ni. Bei dieser

Rk. wurde die B. von krystallinischen Verb. beobachtet; ihre Isolierung wird beschrieben. Die einfachste Formel für die *Fe-Verb.* wäre  $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}_9$ ; beim Cu scheint ein *krystallinisches Kupferoxyd* der Zus.  $\text{CuO}$  entstanden zu sein. — Rk. von Fe, Ni und Cu mit  $(\text{NaOH} + 5\% \text{Na}_2\text{O}_2)$  bei Temp. von  $350-720^\circ$ . Die krystallinischen Substanzen entstanden bei Fe und Ni bei gewissen Temp. zwischen  $500^\circ$  und  $700^\circ$  leichter; bei Cu wurde die B. verzögert. Die bei  $500^\circ$  gebildeten blutroten *Fe-haltigen Krystalle* haben anscheinend die Zus.  $\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}_9$ . Sie werden von sd. W., sd.  $\text{NaOH}$ -Lsgg. und k. verd. Säuren nicht zers., leicht gel. jedoch von h. konz. Säuren. Sie sind bis  $700^\circ$  in geschmolzenem  $\text{NaOH}$  beständig. Die Analyse der hexagonalen Verb. mit Ni ergab die Zus.  $\text{Na}_2\text{Ni}_6\text{O}_{18}$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 1839—60. Nov. [15/7.] 1921. CASTNER-KELLNER Co., Ltd., Wallsend Works.) SONN.

Th. Dieckmann und Ed. Hondremont, *Über einige Verbindungen im System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke.* (Optische Untersuchungen von K. Endell.) Zur Aufklärung über das Verh. der Verbindungen in der *Thomasschlacke* haben Vff. Versuche über die Beeinflussung der *Löslichkeit in Citronensäure* durch Erhitzen verschiedener  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Verb. ausgeführt. Die Resultate sind jeweils in Tabellen zusammengestellt. Die Erhitzung wurde in einem SCHNABELSchen Ofen (vgl. ESSICH, Stahl u. Eisen 41. 228; C. 1921. IV. 65) ausgeführt. — *Dreibasisches Calciumphosphat*; das Ausgangsmaterial ist ll. in Citronensäure; die Löslichkeit geht bei  $400-500^\circ$  auf ein Minimum zurück, um dann mit Ausnahme einer kleinen Unstetigkeit bei  $900-1000^\circ$  bis zu einem Betrage von fast  $90\%$  anzusteigen. In den geglühten Proben war freier  $\text{CaO}$  nicht nachweisbar. Im Lösungsrückstand steigt das Verhältnis  $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$  zunächst bis 1,304 an und geht dann langsam bis zum Wert 1,188 zurück. Das gefällte Tricalciumphosphat scheint beim Erhitzen eine Umlagerung durch B. eines schwerer l. basischen Phosphats (vermutlich Oxyapatit) zu erfahren, das sich bei höherer Temp. wieder zu dreibasischem Phosphat umsetzt. Das Fallen der Löslichkeit zwischen  $850$  und  $1000^\circ$  von  $80,5\%$  auf  $74,4\%$  dürfte auf einer Verdichtung des Materials beruhen, was auch aus den DD. hervorgeht. Das Schmelzen des Tricalciumphosphats mußte auf dem Knallgasgebläse vorgenommen werden; F. zwischen Segerkegel 29—30, entsprechend  $1660^\circ$ ; die optische Messung ergab  $1670^\circ$ . Das Gefüge des Dünnschliffes ergab sich als homogen; die Doppelbrechung war etwas geringer als die des Quarzes; die Lichtbrechung etwas höher als die des Kanadabalsams. — *Oxyapatit*, durch Erhitzen einer  $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{CaO}$  entsprechenden Mischung von dreibasischem Phosphat und  $\text{CaCO}_3$ . Bei  $1450^\circ$  ist die B. des Oxyapatits vollzogen. Die Löslichkeit ist von der gleichen Größenordnung wie die Werte der Triphosphatreihe beim Maximum des Rückstandes. Das aus Oxyapatit und Pyrophosphat nach der Gleichung  $3(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)\text{CaO} + 2\text{CaOP}_2\text{O}_6 = 4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  hergestellte Gemisch ergab ein Schmelzprod. von der Löslichkeit  $96,3\%$ , entsprechend dem Triphosphat. Eine starke Erniedrigung der Löslichkeit des Oxyapatitgemisches bei  $1000$  u.  $1200^\circ$  ist darauf zurückzuführen, daß gebildeter freier  $\text{CaO}$  dem Kleinerwerden des Ionenprod. entgegenwirkt. Aus der Abkühlungskurve ergibt sich F.  $1540^\circ$ ; der Dünnschliff zeigt einheitliches Gefüge von Nadeln; Licht- und Doppelbrechung so groß wie des dreibasischen Phosphats; D. 2,99. — *Vierbasisches Calciumphosphat*. Die Rk. zwischen 1 Mol  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  u. 1 Mol  $\text{CaCO}_3$  macht sich bei  $1300^\circ$  bemerkbar durch Ansteigen der Löslichkeit; starke Sinterung und krystallinisches Gefüge; F.  $1630^\circ$  aus der Abkühlungskurve. Der Wert 1870 BLOMES (Dissertation 1910. Berlin, Techn. Hochsch.) beruht auf nicht einwandfreier optischer Messung. Die hohe Citronensäurelöslichkeit beruht auf einem Zerfall des Tetraphosphats. Beim Erhitzen auf  $1000^\circ$  sank die Löslichkeit von  $92\%$  auf  $25,6\%$ ; der Rückstand erwies sich als reiner Oxyapatit. BLOME hat wahr-

scheinlich ein zu langsam abgekühltes Prod. untersucht. Licht- u. Doppelbrechung ist schwächer als beim Oxyapatit. D. konnte wegen des Zerfalls beim Kochen in W. nicht bestimmt werden. — *Zweibasisches Calciumphosphat* u. *Calciumpyrophosphat*.  $\text{CaHPO}_4$  ist ll., Pyrophosphat nahezu unl. in Citronensäure; die Löslichkeit nimmt mit abnehmendem W. Gehalt u. sich bildendem Pyrophosphat ab. F. 1230° aus der Abkühlungskurve; Licht- u. Doppelbrechung größer als beim Triphosphat; D. des Pyrophosphats 3,09. — *Einbasisches Calciumphosphat* u. *Calciummetaphosphat*. Bei 105° gab das Material Hydrat- und Feuchtigkeitswasser ab; die Löslichkeit wurde dadurch nicht verändert; oberhalb 105° beginnt die Abgabe des Konstitutionswassers u. die Umwandlung in saures Pyrophosphat u. Metaphosphat; gleichzeitig sinkt die Löslichkeit auf 0%. Calciummetaphosphat erstarrt aus dem Schmelzfluß als glasartige M.; auch bei langsamster Abkühlung war kein kristallinisches Prod. zu erhalten. Der F. wurde nach der Abschreckmethode (DAY u. SOSMAN, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 72. 1; C. 1911. II. 899) als zwischen 970 u. 980° liegend bestimmt; das Glas ist isotrop; Lichtbrechung wenig höher als Kanadabalsam. Das Schlibbild des kristallin ungeschmolzenen Materials sieht uneinheitlich aus mit groben und feinen Krystallen; alle Krystalle sind anisotrop, Licht- und Doppelbrechung weit größer als des Pyrophosphats; das Präparat zeichnet sich durch hohe Interferenzfarben aus. D. des glasigen 2,65, des kristallinischen Metaphosphats 2,82. — *Calciumsilicophosphat*, ein Gemisch von 1 Mol  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , 2 Mol  $\text{CaCO}_3$  und 1 Mol  $\text{SiO}_2$ , entsprechend der Formel  $5\text{CaOP}_2\text{O}_5\text{SiO}_2$ , wurde wie die vorigen Proben behandelt. Die Löslichkeitskurve verläuft ähnlich wie die des Oxyapatits und des Tetraphosphats. Die Übereinstimmung der Löslichkeit mit der des Tricalciumphosphats weist darauf hin, daß das Silicophosphat aus dreibasischem Phosphat u. neutralem Orthosilicat besteht:  $3\text{CaOP}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaOSiO}_2$ . Zerfallserscheinungen konnten weder bei langsamer Abkühlung, noch bei wiederholter Erhitzung festgestellt werden. Das Gemisch mußte vor dem Knallgasgebläse geschmolzen werden. F. (Seegerkegel u. optisches Pyrometer) 1760–1780°. — *Fluorapatit*, durch Erhitzung eines Gemisches von 3 Mol Tricalciumphosphat u. 1 Mol  $\text{CaF}_2 = \text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Fluorapatit bildet sich schon bei niedriger Temp., in Citronensäure swl. Hierin dürfte der Hauptgrund für die *Schwerlöslichkeit der natürlichen Rohphosphate* liegen. Verss. von Berger zeigen, daß bereits geringe Zusätze von Flußspat zur Thomasschlacke die Citronensäurelöslichkeit erheblich herabdrücken. F. des Fluorapatits (Seegerkegel u. optisches Pyrometer) 1630–1650°; D. 3,18; beide Werte stimmen mit den Angaben NACKENS (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 545; C. 1912. II. 1691) überein. — Die *Licht- und Doppelbrechung* nimmt von den hochbasischen Phosphaten bis zum Metaphosphat ständig zu. Für die Löslichkeit des Thomasmehls ist es gleichgültig, ob die  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Triphosphat, Tetraphosphat oder Silicophosphat gebunden ist; wichtig ist es, daß der Überschuß an freiem CaO durch Zusatz von  $\text{SiO}_2$  gebunden wird. Die hohe Düngewirkg. der Thomasschlacke beruht zum größten Teil auf der hohen Löslichkeit des auch bei langsamer Abkühlung beständigen Kalksilicophosphats. Die inzwischen erfolgte Veröffentlichung von BAINBRIDGE (Trans. Faraday Soc. 16. 303; C. 1921. IV. 797) bestätigt die Darlegungen über den Einfluß des Flußspats. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 129–49. 30/12. [11/10.] 1921. Charlottenburg, Techn. Hochschule.) JUNG.

A. Piccard und E. Stahel, *Über einen neuen radioaktiven Körper*. Nach einer von den Vff. aufgestellten Hypothese sollten zwischen U und Protaktinium zwei Th-Isotope der Ac-Reihe vorhanden sein. Das eine von ihnen ist längst bekannt als UX, das andere suchen Vff. in einem von ihnen gefundenen neuen Körper. Aus gut gereinigtem Uranylнитrat wird nach der Ae.-W.-Methode das UX angereichert und mit Ce-Fluorid gefällt. Das Präparat wird über längere Zeit messend verfolgt. Während die harte  $\beta$ -Strahlung den regelmäßigen Abfall des  $\text{UX}_1$  zeigt,

nimmt die weiche Strahlung mit zunehmendem Alter des Präparates immer langsamer ab, und gleichzeitig wird die Strahlung immer weicher, ein Zeichen, daß sich im Präparat ein weich strahlender Körper befindet, der langsamer als UX zerfällt. Aus der anfangs gemessenen Aktivität des UX läßt sich dessen Stärke in jedem Augenblick berechnen. Der Überschuß der beobachteten Aktivität über die berechnete rührt von dem neuen Körper her, der zunächst mit UV bezeichnet wird. Als Halbwertszeit ergibt sich 48 Tage, also gerade doppelt so viel wie für UX<sub>1</sub>. Das UV kann ein Glied der Ac-Reihe sein. Unbestimmt ist noch, ob UY oder UV das erste Th-Isotope beim Zerfall darstellt. (Physikal. Ztschr. 23. 1. 1/1. 1922. [26/11. 1921.]. Zürich, Techn. Hochschule.) BYK.

H. C. Burger, *Struktur des Wolframs*. Ein W-Draht wird mit senkrecht zu dem Drahte stehenden homogenen Röntgenstrahlen bestrahlt. Die reflektierten Strahlen werden auf einer senkrecht zu den Strahlen liegenden photographischen Platte aufgefangen. Die Intensitäten in den Ringen reflektierten Lichtes, die sich auf der Platte abbilden, zeigen, daß die Krystalle im Drahte mit den Rhombendodekaederflächen senkrecht auf der Drahtachse stehen. Beim Ziehen des Drahtes bleibt merkwürdigerweise das Rauggitter auch quantitativ unverändert. Die Ringe bestehen beim gezogenen Draht nicht aus einzelnen Punkten, sondern die Intensitätsmaxima sind siemlich flach. Es sind somit nicht alle Krystalle mit den Rhombendodekaederflächen genau senkrecht zur Drahtachse, sondern es kommen auch andere Richtungen vor. Daß die Absorption nicht die ganze Intensitätsverteilung der Ringe verursacht, ergibt sich, wenn man die Beobachtungen statt mit homogenem, mit heterogenem Lichte macht. Glüht man den Draht bei hoher Temp. und durchleuchtet ihn dann mit heterogenem Röntgenlicht, so zerfällt die kontinuierliche Strahlung in viele kleine schwarze Flecke. Diese rühren von größeren Krystallen her, die durch Krystallisation bei hohen Temp. entstanden sind. Die verwendete Röntgenröhre war eine gasgefüllte Glasröhre mit einer Antikathode aus Cu und einer Kathode aus Al. Die Kathode war durchbohrt, und die Cu-Strahlen konnten durch das Loch austreten. Als Fenster wurde dünnes Ni-Blech verwendet. (Physikal. Ztschr. 23. 14. 1/1. [15/11. 1921.]. Eindhoven.) BYK.

## D. Organische Chemie.

L. Rosenthaler, *Das erste Vorkommen des Namens Saponin*. (Vgl. DIERGART, Chem.-Ztg. 45. 1265; C. 1922. I. 446.) Es besteht noch die Möglichkeit, daß das Wort *Saponin* von WAHLENBERG stammt. Nach einer Mitteilung von TSCHIRCH käme außerdem die erste Ausgabe des BERZELIUSschen Lehrbuchs der Chemie (Upsala, 1808—1818) als Quelle in Betracht. (Chem.-Ztg. 46. 127. 7/2.) JUNG.

Paul Diergart, *Das erste Vorkommen des Namens Saponin*. (Vgl. ROSENTHALER, Chem.-Ztg. 46. 127; vorst. Ref.) Aus den Titeln von etwa 20 Schriften WAHLENBERGS (schwedischer Lapplandforscher, Geologe und Botaniker) ist nicht zu schließen, wo *Saponin* behandelt wird. CHRISTOPHSOHN erwähnt in seiner Dissertation (1874) über Saponine WAHLENBERG nicht; es findet sich hier die irrige Angabe, daß BUCHOLZ das Wort gebildet habe. Nach den Ausführungen KOBERTS im Biochemischen Handlexikon ABDERHALDENS ist ihm ein Auftreten vor GMELIN nicht bekannt geworden. (Chem.-Ztg. 46. 127. 7/2.) JUNG.

Edmund O. von Lippmann, *Das erste Vorkommen des Namens Saponin*. (Vgl. Chem.-Ztg. 46. 127; vorst. Ref.) HERMBSTAEDT hat vermutlich aus BOERHAAVE geschöpft. Das Auftreten des Ausdrucks bei GMELIN erklärt sich aus dem damals gebräuchlichen botanischen Namen „*Saponaria officinalis*“ und des pharmazeutischen „*spiritus saponatus*“. (Chem.-Ztg. 46. 127. 7/2.) JUNG.

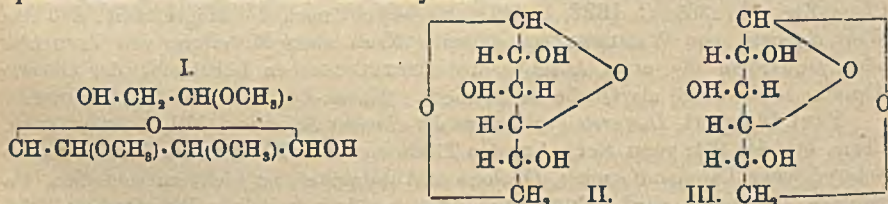
Egon Eichwald, *Die Synthese der Fette*. Vortrag über die Synthese der Fette, insbesondere der opt.-akt. Fette (vgl. BERGMANN, BRAND u. DREYER, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 54. 936; C. 1921. III. 227; WOHL u. MOMBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3346; C. 1915. I. 249; ABDERHALDEN u. EICHWALD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51. 1308; C. 1918. II. 800). (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 21—23. 13/1. 1922. [7/12. 1921.\*])

JUNG.

**Marc. H. van Laer und B. Lombaers, Untersuchungen über die Bildung der Osazone.** Lävulose liefert unter gleichen Bedingungen viel rascher ein Osazon als Glucose. Aus der polarimetrischen Unters. der Rk. folgt, daß die Hydrazon-B. bei beiden Zuckern fast momentan verläuft. Mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt demnach nur die Oxydation der alkoh. Gruppe im 2. Stadium der Umsetzung. Das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten ist für Lävulose: Glucose = 3, unter der Annahme, daß die Rk. zwischen dem Zuckerhydraton und Phenylhydrazin eine trimolekulare ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique 30. 296—301. Nov. [6/10.] 1921.) Rl.

**James Colquhoun Irvine und John Walter Hyde Oldham, Die Konstitution der Polysaccharide. Teil III. Die Beziehung von l-Glucosan zu d-Glucose und zu Cellulose.** (II. vgl. IRVINE und SONTAR, Journ. Chem. Soc. London 117. 1489; C. 1921 I. 729.) Vff. fanden, daß Trimethylglucose aus Glucosan nicht identisch ist mit Trimethylglucose aus Trimethylcellulose, dagegen mit der Form der Trimethylglucose, die schon aus Methylglucosid u. aus Maltose früher erhalten worden war. Die verschiedene Drehung — Werte von 46,2—69,3° — der einzelnen Präparate dieser Form der Trimethylglucose ist nach Vff. zurückzuführen auf einen Gehalt an Trimethylglucosan. Den zuverlässigsten Wert (+75,8°) erhält man durch Beobachtung des Endpunktes, wenn Trimethylglucose durch Hydrolyse mit sehr verd. HCl gebildet wird. Durch Methylierung nach der Ag<sub>2</sub>O-Methode zu α- und β-Tetramethylmethylglucosid und durch Oxydation mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,2) zum Trimethylzuckersäurelacton bewiesen Vff. die Konst. I. für die Trimethylglucose aus Glucosan. Danach entspricht β-Glucosan (l-Glucosan) Formel II., und wahrscheinlich wird sich d-Glucosan als Anhydrid (III.) der α-Glucose erweisen. — In Übereinstimmung damit ergab β-Glucosan beim Erwärmen (41 Stdn.) mit CH<sub>3</sub>OH + HCl (0,5%) auf 100° hauptsächlich β-Methylglucosid; aus Trimethylglucosan bildete sich zuerst auch das kristallinische Trimethyl-β-methylglucosid. — Die B. von Glucosan bei der trockenen Dest. von Cellulose ist nach Vff. so zu erklären, daß zunächst Säuren entstehen, welche die Cellulose hydrolysieren; die β-Glucose spaltet dann W. ab und dest. als Anhydrid über.



**β-Glucosan.** Man erhitzt je 100 g Stärke (in Stücken) in einem Quarzkolben mit freier Flamme auf 250—300 °/10 mm; man erhält als Destillat 43—48 g dunklen, viscosen Sirup; nach dem Erstarren auf Ton abgepreßt, mit Aceton gewaschen, aus A. umkristallisiert. Aus 4300 g Stärke 230 g reines Glucosan. — Trimethyl-β-glucosan, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. 25 g Glucosan in 132 g CH<sub>3</sub>J + 115 ccm CH<sub>3</sub>OH nach allmählichem Zusatz von 108 g Ag<sub>2</sub>O durch 7-stdg. Erwärmen methyliert. Die Methylierung mit denselben Mengen noch einmal durchgeführt. Der durch Ä. ausgezogene leichtbewegliche Sirup gab nach 2-maliger Fraktionierung als Hauptfraktion ein Öl vom Kp.<sub>13</sub> 145—150°, das bald erstarrte (daneben eine Fraktion vom Kp.<sub>17</sub> 165 bis 169°). Aus Ä. Aggregate von Rhomboedern, F. 66°. Kp.<sub>13</sub> 135,5°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -63,6° (in Aceton u. in W.). — Trimethylglucose, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Durch Hydrolyse mit 3,6%ig-

wss. HCl. Mit Pb- oder Ba-Carbonat neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aceton extrahiert. Farbloser, viscoser Sirup,  $Kp_{760}$  160–164°.  $n_D = 1,4780$ . Gab kein Osazon, ein Anilid nur schwierig, dagegen ein krystallinisches Glucosid bei der Kond. mit  $CH_3OH$ . — *Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid*,  $C_{10}H_{20}O_6$ . Eine 4,4%ig. Lsg. von Trimethylglucosan in  $CH_3OH$ , der 0,5% HCl enthält, wurde 85, 166 und 190 Stdn. auf 110° erhitzt. In jedem Fall war ein Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren entstanden, u. zwar nahm die Menge der  $\beta$ -Verb. immer mehr ab. Aus PAE. feine Nadeln, F. 93–94°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1744–59. Nov. [27/9] 1921. St. Andrews, Univ.) SONN.

P. Karrer, *Über Alkalicellulose und den Aufbau der Cellulose*. Nachdem für die Amylosen und für Stärke die Existenz von echten Alkali-Additionsverb. nachgewiesen worden ist (vgl. Helv. chim. Acta 4. 811; C. 1922. I. 405), liegt kein Grund mehr vor, an einer analogen Konst. der Alkalicellulose zu zweifeln. Die Analysen des Vfs. weisen übereinstimmend mit den Angaben von GLADSTONE und VIEWEG auf die Zus.  $C_{11}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$  hin. Cellulose ist demnach als polymeres Cellobioseanhydrid  $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$  aufzufassen. Der Polymerisationsexponent  $x$  folgt aus der Verbrennungswärme zu 2 oder 3 (vgl. KARRER, NÄGELI, HURWITZ und WÄLTI, Helv. chim. Acta 4. 678; C. 1922. I. 320) in ausgezeichnete Übereinstimmung mit der von HERZOG u. JANCKE (Ztschr. f. angew. Ch. 34. 385; C. 1921. III. 865) aus dem Röntgendiagramm erschlossenen Formel  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . (Cellulosechemie [Beilage zum Papierfabr.] 2. 125–128. 16/12. 1921. Zürich, Univ.) RICHTER.

Karl H. A. Melander, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von F. König über Ligninsulfosäure und Lignin*. Richtigstellung einiger Angaben von KÖNIG (Cellulosechemie 2. 93; C. 1921. III. 1410) über Protocatechusäure und Vanillin-säure. (Cellulosechemie [Beilage zum Papierfabr.] 2. 136. 16/12. 1921. Stockholm, Pappersmasskontoret.) RICHTER.

F. Kehrman und R. van der Laar, *Über die Oniumsalse der Azokörper*. (I. vorläufige Mitteilung.) Verss. zur Darst. von Azo-Oniumverb. vom Charakter von Neutralsalzen des Typus I., resp. II. glückten. p-Azoanisol gibt mit frischem Methylsulfat mehrere Stdn. auf 55–60° erhitzt eine dunkelrote Schmelze, aus der sich langsam metallisch violette Krystalle abscheiden. Beim Ausziehen mit k. W. erhält man eine intensiv orangerote Lsg. vom methylschwefelsauren Salz des Additionsproduktes. Mit Überchlorsäure fällt das Perchlorat aus,  $C_{15}H_{17}N_3ClO_8$  der Zus. II., blättrige, dunkelrote Krystalle mit violettem Metallschimmer aus w. W. u. Aussalzen mit Überchlorsäure, wl. in k., reichlicher in h. W. mit gelblich roter Farbe, anscheinend ohne Hydrolyse. — *Chloroplatinat*,  $(C_{15}H_{17}N_3O_4Cl)_2PtCl_4$ , fast unl. ziegelrotes Pulver, zers. sich bei 100°. p-Azophenetol gibt analoge Salze. Die Annahme für das Vorliegen von Oxoniumverb. der Konst. IV. ist kaum zulässig.

I.  $R \cdot N \cdot N \cdot R$       II.  $R \cdot N \equiv N \cdot R$        $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$   
 $H_3C \quad Ac$        $H_3C \quad Ac$        $H_3C \quad Ac$       III.  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ ClO_4 \end{matrix}$   
 $(CH_3)_2O \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$        $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ ClO_4 \end{matrix} > O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$   
 $ClO_4$       IV.      V.       $CH_3$

wahrscheinlicher noch die chinoide Formel V. Die Verss. wurden auf Azobenzol und Homologe, auf Aminoazoverbb. und Azomethine, auf gewisse Äthylenderivv. insbesondere phenylierte Cyclopentadiene, Fulvene u. Didiphenyläthene ausgedehnt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 511–12. 11/2. 1922. [29/12. 1921.] Lausanne, Org. Lab. d. Univ.) BENARY.

George Macdonald Bennett und Edith Muriel Whincop, *Einige Derivate des Monothioäthylenglykols*. (Vgl. BENNETT, Journ. Chem. Soc. London 119. 418; C. 1921. III. 306.) Die Rk. nach SCHOTTEN-BAUMANN führte zum acylierten Di-

sulfid. — Phenylcarbonimid lagerte sich an die SH-Gruppe an. — Die Cl-Derivv. aus  $C_6H_4(S \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$  und  $S(C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$  sind sehr unbeständig; im Gegensatz dazu ist das Halogen im  $\beta$ -halogenierten 2,4-Dinitrophenyläthylsulfid wenig reaktionsfähig.

Experimentelles.  $\beta$ -Oxyäthylphenylthiocarbonat,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_4OH = C_9H_{11}O_2NS$ . Monothioäthylenglykol und  $C_6H_5NCO$  wurden einige Sekunden zusammen erhitzt. Aus Bzl. oder  $CCl_4$  kristallisiert, F. 59–60°. Ll. in A.; unl. in PAe. u. W. —  $\beta, \beta'$ -Di-p-nitrobenzoyloxydiäthylsulfid,  $C_{18}H_{16}O_8N_2S_2$ . Aus Butylalkohol oder  $CH_3OOC \cdot CH_2$  Tafeln, F. 145°. — Chloral-Additionsprod.,  $C_2H_5OS$ ,  $C_2H_5OCl_2 = C_4H_7O_2Cl_2S$ . In Bzl.-Lsg. Auf Zusatz von PAe. Nadeln, F. ziemlich unsharp bei 67–68°. — Äthylen-bis- $\beta$ -oxyäthylsulfid,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = C_8H_{14}O_4S_2$ . Durch Kochen von  $CH_2BrCH_2Br$  mit  $NaS \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  in A. (15 Min.). Aus  $CH_3OOC \cdot CH_2$  oder Ä. Tafeln, F. 64°. Ll. in W., A., weniger in Bzl. und PAe. Dest. unzers. bei Atmosphärendruck. — Äthylen-bis- $\beta$ -chloräthylsulfid,  $C_6H_{12}Cl_2S_2$ . Mit  $SOCl_2$ . Zers. sich teilweise beim Umkristallisieren aus PAe., F. 54°. — Sulfido-bis- $\beta$ -oxyäthylsulfid,  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2 = C_8H_{18}O_2S_3$ . Aus  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid und  $NaS \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  in A. Aus Aceton oder  $CH_3OOC \cdot CH_2$  Tafeln, F. 91–92°. Wl. in A. und W. als das Disulfid (s. o.). — Diacetylderiv.,  $C_{12}H_{22}O_4S_2$ . Aus PAe. kristallisiert, F. 51°. — 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -oxyäthylsulfid,  $C_8H_8O_6N_2S$ . Die Komponenten gibt man in alkoh. Lsg. kalt zusammen, steigert die Temp. der Mischung dann langsam und erwärmt schließlich kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 99–100°. Ll. in A. — 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -chloräthylsulfid,  $C_8H_7O_4N_2ClS$ . Mit  $PCl_5$  verschmolzen. Aus  $CH_3OH$  rechteckige, tiefgelbe Tafeln, F. 97°. — Sulfoxyd,  $C_8H_7O_5N_2ClS$ . Durch Erwärmen mit rauchender  $HNO_3$ . Aus  $CH_3OH$  glänzende gelbe Nadeln, F. 123°. — 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -bromäthylsulfid,  $C_8H_7O_6N_2BrS$ . Mit  $PBr_3$  in Bzl.-Lsg. Aus PAe. citronengelbe Tafeln, F. 91–92°. — Sulfoxyd,  $C_8H_7O_6N_2BrS$ . Aus A. citronengelbe Nadeln, F. 136°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1860–64. Nov. [26/9.] 1921. GUY'S Hospital Medical School, S. E. 1.)

SONN.

W. Fuchs, Resorcin. Persönliche Bemerkung. Schluß der Debatte mit HERZIG und ZEISEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1403; C. 1921. III. 406) über die Tautomerie des Resorcins. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 491–92. 11/2. 1922. [14/11. 1921.] )

RICHTER.

Samuel Smiles und Jessie Stewart, m-Dithiobenzoensäure. Durch Einw. von überschüssiger Chlorsulfosäure auf Benzoensäure erhielten Vf. mit 90–95% Ausbeute m-Chlorsulfonylbenzoensäure. Die durch Red. erhaltene m-Thiolbenzoensäure wurde zur m-Dithiobenzoensäure oxydiert. — Von k. verd. wss. Alkali wird die Dithiosäure leicht gespalten; das Hauptprod. ist m-Thiolbenzoensäure, von Oxydationsprod. wurde nur das Disulfoxyd in kleiner Menge gefunden. Sd. Anilin oder Pyridin greift das Disulfid in derselben Weise an wie Alkali.

Experimentelles. m-Chlorsulfonylbenzoensäure. Man erhitzt ein Gemisch von Benzoensäure (1 Mol.) mit Chlorsulfosäure (5 Mol.) 1 Stde. auf 125° im Ölbad. Aus m-sulfobenzoensäurem Na und  $PCl_5$ . Aus Bzl. Prismen, F. 131°. — Amid. Aus Aceton + W. Prisme, F. 233°. — m-Dithiobenzoensäure. Mit Zn-Staub + konz.  $HCl$  in alkoh. Lsg. reduziert; dann mit  $FeCl_3$  oxydiert. — Aus Eg. Nadeln, F. 246°. — Unl. in W.; wl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — m-Thiolbenzoensäure. Durch Red. oder durch Spaltung des Disulfids mit 2-n.  $NaOH$  bei 18° (2 Stdn.). — Aus A. + W. Nadeln, F. 146–147°. — m-Methylthiolbenzoensäure,  $C_8H_8O_2S$ . Mit  $(CH_3)_2SO_4$ . Aus A. + W. Nadeln, F. 126–127°. — m-Methylsulfonylbenzoensäure,  $C_8H_8O_4S$ . Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in Eg.-Lsg. Glänzende Blättchen, F. 230°. — Benzoensäure-m-disulfoxyd,  $C_{14}H_{10}O_6S_2$ . Durch Einw. von J auf die alkal. Lsg. des Disulfids. Aus h. A. Nadeln, F. 220°. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gibt mit einem



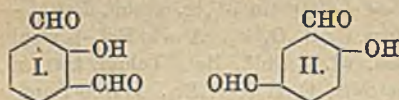
Tropfen Phenetol Blaufärbung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1792—98. Nov. [28/9.] 1921. London, Kings College.)  
SONN.

John Read und Alberta Catherine Pritchard Andrews, *Untersuchungen über Halogenhydrine und verwandte Derivate in der Zimtsäurereihe. Teil I.* Bei der Einw. von k. Chlor- und Bromwasser auf Zimtsäuren entstehen die Halogenhydrine in fast quantitativer Ausbeute; Jod läßt sich in ähnlicher Weise nicht anlagern. — Es wurde in allen Fällen nur eines der beiden Stereoisomere isoliert. — Sonnenlicht hat keinen Einfluß auf die B. der Halogenhydrine. — Das Bromhydrin der *o*-Methoxy-*p*-bromzimsäure wurde in die opt.-akt. Komponenten gespalten.

Experimentelles.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_9H_9O_2Cl$ ,  $H_2O$ . Eine Lsg. von 20 g Zimtsäure in 67 ccm 2-n. NaOH + 200 ccm W. gibt man tropfenweise zu 1600 ccm eisgekühltem W. + 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  und leitet gleichzeitig unter Rühren einen langsamen Cl-Strom, eventuell durch Luft verd., ein; die Lsg. soll ständig ganz schwach gelb gefärbt sein. Ausbeute 91%. Als Nebenprodd. 0,4 g Dichlorid und 1,5 g Chlorstyrol. Krystallisiert gut aus h. W., Bzl. oder Toluol, F. 78—80°. —  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_9H_9O_2Br$ . Ausbeute 85,4% an festem Bromhydrin,  $C_9H_9O_2Br$ ,  $H_2O$ . Krystallisiert aus h. Toluol wasserfrei, F. 120—122°. — *Zn-Salz*,  $(C_9H_9O_2Br)_2Zn$ ,  $SH_2O$ . Durchsichtige Nadeln. — *Cu-Salz*,  $(C_9H_9O_2Br)_2Cu$ ,  $5H_2O$ . Hellblaue Nadeln. — *Brucin-Salz*,  $C_9H_9O_2Br$ ,  $C_{23}H_{21}O_4N_2 = C_{31}H_{35}O_7N_2Br$ . Die beim Eindampfen der alkoh. Lsg. der Komponenten auf dem Wasserbad zurückbleibende glasige M. wird mit  $CH_3OH$  verrieben. Das kristallinische Salz (monokline Prismen; kristallographisch gemessen) ist wl. in W., A. und den gewöhnlichen organ. Lösungsm. mit Ausnahme von Chlf.  $[\alpha]_D = -15,2^\circ$  (in wss. A.). Die regenerierte Säure hatte  $[\alpha]_D = -4,4^\circ$  (in 1%ig. absol. A.). — Auch die *Verb. des Bromhydrins* mit *Cinchonin* besteht aus einer festen Lsg. der beiden Salze. Durchsichtige Nadeln;  $[\alpha]_D = +12,9$  (in 0,75%ig. alkoh. Lsg.). Die wiedergewonnene Säure, F. 119°, hatte  $[\alpha]_D = +20,0^\circ$  (in 3%ig. alkoh. Lsg.). —  $\alpha,5$ -Dibrom- $\beta$ -oxy-2-methoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ . Aus h. Bzl. + wenig A. Blättchen, F. 153—154°. Ll. in A. u. Aceton, wl. in Chlf., Bzl., Toluol, fast unl. in PAe. Die isomere Säure blieb ölig. — *Brucin-Salz*,  $C_{23}H_{23}O_8N_2Br_2$ . Durch Impfen der alkoh. Lsg. der beiden Komponenten. Nadeln.  $[\alpha]_D = -14,7^\circ$  (in 50%ig. wss. A.). — Die *freigemachte Säure* krystallisiert aus h. Bzl. + wenig A. in durchsichtigen Prismen, F. 148°  $[\alpha]_D = -10,7^\circ$  (in absol. A.). — *5-Brom-2-methoxyphenylacetaldehyd*. Durch Erhitzen mit ca. 30%ig. NaOH auf dem Wasserbade (30 Min.). Viscöses, gelbes Öl. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{11}O_2N_3$ . Aus sd. A. Nadeln, F. 185°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1774—86. Nov. [2/9.] 1921. Sydney, Univ.)  
SONN.

Hugo Weil und Karl Brimmer, *Reduktion substituierter Salicylsäuren*. Mono-sulfosalicylsäure wird von Na-Amalgam in borsaurer Fl. bei Ggw. von Sulfit und Disulfit zum Sulfosalicylaldehyd reduziert, analog Disulfosalicylsäure zum Disulfosalicylaldehyd. *o*- und *p*-Aldehydsalicylsäure gaben die Dialdehyde I. und II. — *Sulfosalicylaldehyd* (F. BLAU, Monatshefte f. Chemie 18. 132) aus Sulfosalicylsäure mit  $Na_2CO_3$  neutralisiert in W., mit lackmusneutraler 40%ig. Disulfitlg. und  $B(OH)_3$  versetzt in W. und Zugabe von 3 1/2%ig. Na-Amalgam in kleinen Mengen unter lebhaftem Rühren; durch vorsichtigen Zusatz von HCl hält man die Rk. schwach sauer. Die entstandene Disulfitverb. wird durch 1/2-stdg. Kochen mit verd. Säure zers., essigsäures Na bis zum Verschwinden der kongosauren Rk. zugegeben, dann Anilin bis zum deutlichen Geruch danach. Rasch Nd. dichter, gelber Flocken der SCHIFFSchen Base,  $(HO_2S)_2C_6H_4(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ , beim Erwärmen gelbe Krystallblättchen. (Ausbeute 57%). Beim Zers. in  $Na_2CO_3$ -Lsg. mit Wasserdampf und Aussalzen der zurückbleibenden Fl. mit NaCl Krystalle des *Na-Salzes des Sulfo-*

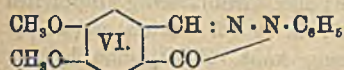
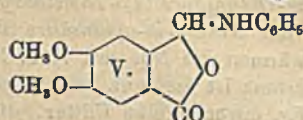
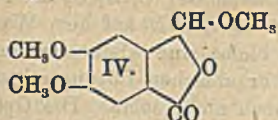
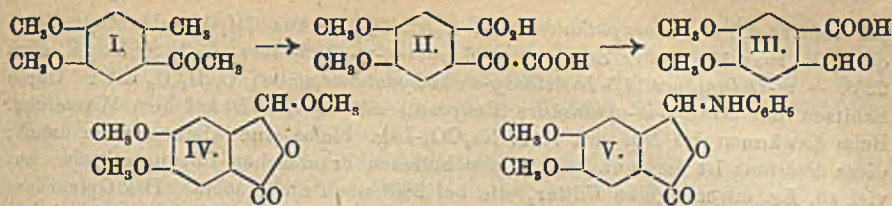
*salicylaldehyds*, ll. in W., aus wenig h. W. Zus.  $C_7H_6O_3SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Bei Verwendung von p-Toluidin statt Anilin nur 35% Ausbeute. — Ein *Kondensationsprod.* mit *Dimethylanilin* gewinnt man aus dem Aldehyd beim Erhitzen in Ggw. von  $H_2SO_4$  24 Stdn. auf  $110^\circ$ , mit NaOH alkal. machen u. Dest. mit Wasserdampf. Beim Abstumpfen der alkal. Fl. bis zur schwach sauren Rk. mit NaCl Nd. silberglänzender Blättchen des Na-Salzes einer Leukosäure,  $C_{25}H_{22}ON_3SO_3Na + 2H_2O$ ; gibt bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. — *Disulfosalicylsäures Na* (vgl. PISANELLO, Gazz. chim. ital. 18. 347) beim Lösen der Sulfierungsmasse in wenig W. u. Füllen mit NaCl. Aus  $W. C_7H_4O_3(SO_3Na)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Red. zum Aldehyd, wie vorher. Hier bewährt sich p-Toluidin besser wie Anilin zur Isolierung. Bei Zusatz geringer Mengen Base zu der mit Säure verkochten und essigsauer gemachten Fl. B. des gelben Na-Salzes der Verb.  $(HO_3S)_2C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4CH_3$ , bei Zugabe größerer Mengen B. von deren rotem Toluidinsalz, das besser kristallisiert. Beim Zers. mit  $K_2CO_3$ , Dest. mit Wasserdampf und Aussalzen mit KCl Nd. von *salicylaldehyddisulfosaurem K*,  $C_7H_4O_2(SO_3K)_2\cdot 2H_2O$ , Nadeln, aus h. W. — *Salicylaldehyddisulfosaures Ba*,  $C_7H_4O_2(SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ , körnige Kryställchen. Verbindung  $C_{14}H_{11}ON(SO_3K)_2 + H_2O$ , aus dem K-Salz mit salzsaurem p-Toluidin in wenig Wasser, gelbe Krystalle aus wenig Wasser. — Verbindung  $C_{14}H_{11}ON(SO_3H)_2$ , statt mit salzsaurem Toluidin mit der Base in Eg. Orangefarbener Niederschlag. — *Disulfosalicylaldehydphenylhydrason, Ba-Salz*,  $C_{18}H_{10}ON_2(SO_3)_2Ba$ , der Aldehyd gibt in Wasser mit Phenylhydrazin in Eg. gelbliche Färbung ohne Niederschlag. Mit  $BaCl_2$  Niederschlag gelber, schleimiger M., allmählich kristallinisch *Oxybenzoldialdehyd-1,2,6*,  $C_8H_6O_8$  (I.), aus o-Aldehydosalicylsäure; in schwach saurer Lsg. Disulfitverb. mit Säuren zers., dann mit Wasserdampf dest. Bei den ersten Anteilen schwacher Geruch nach Salicylaldehyd, dann geruchlose, haarförmige Nadeln, F.  $125^\circ$ , wl. in k., l. in h. W. und A. — *Phenylhydrason*,  $C_{20}H_{18}N_4O$ , gelbe



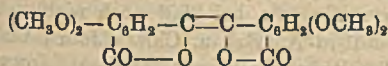
Krystalle aus A. — *Oxybenzoldialdehyd-1,2,4*,  $C_8H_6O_8$  (II.), aus p-Aldehydosalicylsäure. Kaum mit Wasserdampf flüchtig. Beim Erkalten nach der Dest. gelbliche Krystalle neben bräunlich amorpher M., filtriert mit

w. konz. Na-Acetatlg. digeriert. Ungel. aus h. W.; gelbe Nadeln, F.  $113^\circ$ , so gut wie unl. in k. W., ll. in h. A. — *Phenylhydrason*,  $C_{20}H_{18}N_4O$ , aus A. gelber, kristallinischer Nd. — *Kondensationsprod.*  $C_{40}H_{36}N_4O$ , mit Dimethylanilin und  $H_2SO_4$  aus dem Aldehyd bei 20-stdg. Erhitzen auf  $110^\circ$ , dann Zusatz überschüssiger NaOH und Dest. mit Wasserdampf. Im Rückstand bläuliche Verb., aus der Fl. graublau Kryställchen beim Erkalten. Nd. in HCl gel., mit 50%  $ZnCl_2$ -Lsg. nicht kristallisierendes Doppelsalz gefällt. Dieses in W. gel., ist beim Eingießen in w. verd.  $NH_3$  frei von Zn. Gibt mit  $PbO_2$  einen blauen Farbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 301—5. 11/2. 1922. [10/12. 1921.] München, Chem. Lab. Dr. H. WEIL.) BENARY.

Robert George Fargher und William Henry Perkin jun., *m-Opiansäure* (4,5-Dimethoxy-o-aldehyd-nzoensäure). Bei der Oxydation von 60 g 4,5-Dimethoxy-o-tolylmethylketon (I.) mit  $KMnO_4$  entstehen 16 g 4,5-Dimethoxy-o-tolylglyoxylsäure, 40 g 4,5-Dimethoxyphthalonsäure (II.), 1,5 g *m-Hemipiansäure* (F. 202—204°) und 4,5 g *Caloralat*. Verb. II. läßt sich durch Erhitzen mit  $NaHSO_3$  oder besser über das Anilinsalz der Anilino-4,5-dimethoxyphthalonsäure in *m-Opiansäure* (III.) überführen. Das Ag-Salz der *m-Opiansäure* liefert bei der Behandlung mit  $CH_3J$  den n. Ester, während der *pseudo-Ester* (IV.) beim Kochen (2 Stdn.) der Säure mit  $CH_3OH$  entsteht. — Das *Anilinderiv.* der Säure — direkt dargestellt oder durch Erhitzen der Anilinoverb. der Phthalonsäure erhalten — hat die Formel V. — Das *Phenylhydrason* der Säure ist beständiger als das entsprechende Deriv. der Opiansäure; bei  $185-190^\circ$  geht es in *Phenyl-m-opiazon* (VI.) über.



Experimentelles. *Homoveratrol*. Aus Kreosot in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  und methylalkoh.  $\text{KOH}$ .  $\text{Kp}_{25}$  128—130°. Mehrere Tage auf 0° abgekühlt, Prismen, F. etwa 22°. — *4,5-Dimethoxy-o-tolylmethylketon*. Zu  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in  $\text{CS}_2$  gibt man langsam Homoveratrol; am nächsten Tag erwärmt man auf dem Wasserbad.  $\text{Kp}_{15}$  175°. F. 76—77°. Nur wl. in k.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , all. beim Erwärmen; beim Abkühlen große, glänzende Prismen. — *Oxim*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Aus W. Prismen, F. 138°. — *Semicarbazon*. Aus A. krystallisiert, F. 208°. — *Phenylhydraton*. F. 182° unter Zers. — *Benzylidenderiv*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Aus A. Nadeln, F. 110°. — *Piperonylidenderiv*. Aus A. krystallisiert, F. 109°. — *5-Oxy-4-methoxy-o-tolylmethylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Als Nebenprod. bei der Kondensation. Aus PAe. oder Bzl. + PAe. glänzende Krystalle, F. 123°. Wl. in W. und PAe., ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Bzl. Die Lsg. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwach gelblichgrüne Färbung. — *Phenylhydraton*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  glänzende Prismen, F. 164—165°. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$ . Prismen, die bei 220° erweichen und bei 228—230° sich zers. Wl. in sd. W. — *Piperonylidenderiv*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 158°. — *Acetylderiv*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  prismatische Nadeln, F. 108°. — *4,5-Dimethoxyphthalonsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Gemisch des unl. neutralen Ca-Salzes mit Ca-Oxalat wird mit so viel verd.  $\text{HCl}$  behandelt, daß ersteres in das l. saure Ca-Salz übergeführt ist. (Gegen Kongopapier sauer.) Aus der Lsg. des sauren Ca-Salzes in h. W. durch einen beträchtlichen Überschuß von verd.  $\text{HCl}$  abgeschieden. Hellbraune Prismen, in W. ll. Verliert im Dampfschrank 1 Mol. W.; das andere noch nicht bei 120°, so daß es als konstitutionell gebunden angesehen werden muß. Beim raschen Erhitzen erweicht die Säure bei 100°, wird gelb und schm. zum Teil bei 150°, schm. aber erst bei 187° vollständig unter Gasentw.; die getrocknete Säure erweicht erst bei 150°. — Die wasserfreie Säure kann man erhalten durch Erwärmen mit viel Ä. und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade (2 Stdn.); sie wird bei 170° allmählich weich, färbt sich gelb und schm. bei etwa 187° unter Zers. Wl. in k. W., löst sich nur allmählich beim Erwärmen; krystallisiert beim Erkalten in Prismen, wasserfrei. — Beim Erhitzen der wasserhaltigen Säure auf 200—210° entsteht hauptsächlich *m-Hemipinsäure*, daneben kleine Mengen des *m-Opiansäureanhydrids* u. Spuren einer Substanz — aus Eg. hellgelbe Nadeln,



F. oberhalb 260° —, die *Tetramethoxydiphthalyl* (s. nebenstehende Formel) zu sein scheinen. — *Anilinsalz der Anilino-4,5-dimethoxyphthalonsäure*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ . In was. Lsg. bei 80—90°. Aus sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  glänzende Blättchen, F. 179—180° unter lebhafter Zers. — Fast unl. in Bzl. und PAe., zwl. in Aceton, ll. in h. Eg. — In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tief orangeroter Farbe l. — *Anilino-m-opiansäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$  (V.). Durch Erhitzen ( $\frac{1}{2}$  Stde.) mit reinem Xylol am Rückflußkühler. Mit viel  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausgekocht, beim Einengen des Filtrats kurze Prismen, F. 213—214°. Swl. in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etwas leichter l. in Aceton. — In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit tiefgelber Farbe l., die auf Zusatz eines Tropfens  $\text{HNO}_3$  in ein intensives Braun umschlägt. — *p-Toluidinsalz der*

*p-Toluidino-4,5-dimethoxyphthalonsäure*,  $C_{20}H_{18}O_6N_2$ . Aus  $CH_3OH$  glänzende Blättchen, F. 163–165° unter Zers. — *p-Toluidino-m-opiansäure*,  $C_{17}H_{17}O_4N$ . F. etwa 223°. — *m-Opiansäure (4,5-Dimethoxy-o-aldehydbenzoesäure)*,  $C_{10}H_{10}O_6$  (III.). Durch Erhitzen der *Anilino-m-opiansäure* (Rohprod.) mit konz. HCl auf dem Wasserbad. Beim Erwärmen des Nd. mit verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. bleibt eine kleine Menge ungel.; diese Substanz ist fast unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; aus viel sd. Eg. citronengelbe Flitter, die bei 280° noch nicht schm. Die Opiansäure scheidet sich aus W. als kroidiges Pulver ab, das aus mkr. farnblattartig gruppierten Nadeln besteht, F. 186–187°. Swl. in sd.  $CH_3OH$ , ll. in sd. Aceton und h. Eg. Ein Gemisch der Säure mit Phenol gibt mit wenig konz.  $H_2SO_4$  eine hellrote Färbung, die beim Erwärmen schließlich braun wird. L. in  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe, die allmählich braun wird. — *Ag-Salz*,  $C_{10}H_9O_6Ag$ . Die gelatinöse M. wird beim Stehen oder Erwärmen körnig u. krystallinisch. — *Normaler Methylester*,  $C_{11}H_{13}O_6$ . Mit  $CH_3J$ . Aus  $CH_3OH$  krystallisiert, F. 93–95°. Ll. in Bzl. und den meisten organischen Lösungsmitteln, unl. in PAe. — *Anilino-m-opiansäuremethylester*,  $C_{17}H_{17}O_4N$ . Krystallinisch, F. etwa 143°. — *Pseudomethylester der m-Opiansäure*,  $C_{11}H_{13}O_6$  (IV.). Aus Bzl. + wenig PAe. Nadeln, F. 142–143°. — Weniger l. in organischen Lösungsmitteln als der n. Ester. — *m-Opiansäureanhydrid*,  $C_{20}H_{18}O_6$ . Durch Erhitzen auf 200° (4 Stdn.) oder 230° (2 Stdn.). Aus Aceton Nadeln, die von 210° an sintern und bei etwa 230° schm. Wl. in  $CH_3OH$  und Eg. — *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{16}O_4N_2$ . Aus sd.  $CH_3OH$  kleine, citronengelbe Nadeln, die bei 185–190° in das farblose *Phenyl-m-opiazon*, F. 228°, übergehen. — *Phenyl-m-opiazon*,  $C_{16}H_{14}O_3N_2$ . Durch Kochen des Phenylhydrazons mit konz. HCl. Aus viel A. glänzende Nadeln. — *Phenylmethylhydrazon*,  $C_{17}H_{18}O_4N_2$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. von 237° an. — *Opiansäurephenylmethylhydrazon*,  $C_{17}H_{18}O_4N_2$ . Aus  $CH_3OH$  citronengelbe Nadeln, F. 167° nach vorherigem Sintern. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1724–44. Nov. [27/9.] 1921. Oxford, The DYSON PERRINS Laboratory.) SONN.

Tom Sidney Moore, Muriel Fregarthen Marrack und Annie Kathleen Proud, *Die Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf substituierte Phthalimide*. Aus 4-Phthalimid erhielten Vf. 4-Chloranthranilsäure (mit PAe. extrahiert) und 5-Chloranthranilsäure (als Anhydrid) im Verhältnis 3:1 bei einer Gesamtausbeute von 95%. — 3-Acetylaminophthalimid lieferte mit einer Ausbeute von 55% 2 Tle. 6-Acetylaminoanthranilsäure neben 1 Tl. 2-Methylbenzimidazol-4-carbonsäure. — 4-Sulfophthalimid ergab eine Spur von 4-Sulfoanthranilsäure. — Die Abspaltung von  $NH_3$  aus 3-Acetylaminophthalimid durch Erwärmen mit Alkali erfolgt nur sehr langsam.

Experimentelles. *Chlorphthalsäure*. Man leitet  $Cl_2$  in eine Lsg. von 20 g Phthalsäureanhydrid in 200 ccm W. + 33,4 g NaOH. — 5-Chloranthranilsäureanhydrid. Aus Bzl. und Eg. Nadeln, die nach Sintern von 172° ab, bei 178–179° schm. — 2-Methylbenzimidazol-4-carbonsäure,  $C_9H_8O_3N_2$ . Die in A. am wenigsten l. Fraktion des Gemisches. Hellbraune Krystalle, die bei 300° noch nicht schm. — Ll. in  $CH_3OH$  u. A., mäßig l. in W., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1786–91. Nov. [25/5.] 1921. Royal Holloway College.) SONN.

Akira Shimomura und Julius Berend Cohen, *Eine neue Methode zur Spaltung asymmetrischer Verbindungen*. Vf. ersetzen in der Verb. von einem inaktiven Molekül  $C(abc d)$  mit einer akt. Gruppe einen Rest ( $d$ ) durch einen anderen ( $e$ ) und erhalten nach der Spaltung die akt. Verb.  $C(abc e)$ . — Die Einw. von  $NH_4OH$  oder W. bei Ggw. von  $Ag_2O$  oder  $Na_2CO_3$  auf *dl-Phenylchloroessigsäure-l-menthylester* und von  $NH_4OH$  auf *dl-Phenylbromoessigsäure-l-menthylester* und *dl- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäure-l-menthylester*, sowie von  $NH_4OH$  auf  *$\alpha$ -Brompropionyl-l-tyrosin* ergab für eine Spaltung ein negatives Resultat. — *Phenylchloroaceto-d-bornylamid* und *-l-menthylamid* ließen sich durch Säuren nicht hydrolysieren.

— Aus *dl*-Mandelsäure-*l*-menthylester erhielten Vf. durch Einw. von  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{PCl}_5$  und nachfolgende Entfernung des Menthols eine aktive Phenylchloressigsäure;  $[\alpha]_D^{15} = -10^\circ$  und  $-8,1^\circ$ . — *dl*-Phenylchloracetyl-*l*-tyrosin, mit starkem  $\text{NH}_4\text{OH}$  erhitzt, mit  $\text{HNO}_3$  behandelt, lieferte nach Abspaltung von *l*-Tyrosin eine aktive Mandelsäure;  $[\alpha]_D^{15} = +11,5^\circ$  (in A.)

Experimentelles. *dl*-Phenylchloressigsäure-*l*-menthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Cl}$ . Aus *dl*-Phenylchloracetylchlorid und *l*-Menthol bei  $110-150^\circ$ .  $\text{Kp}_{25} 222^\circ$ ;  $\text{Kp}_{32} 220^\circ$ ;  $\text{Kp}_{13} 210^\circ$ . Fast farbloses, viscoses, stark lichtbrechendes Öl.  $D_{20}^{25} 1,070$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -68,55^\circ$ . F.  $30-41^\circ$ . Ll. in A., Ä. u. PAe., unl. in W. — Durch wiederholte Krystallisation aus A. ein Ester vom F.  $39-40^\circ$  und  $[\alpha]_D^{15} = -92,25^\circ$  (in A.). — *dl*-Phenylaminoessigsäure-*l*-menthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Mit konz. alkoh.  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp. (2 Tage) und dann bei  $90-100^\circ$  (3 Stdn.). — Aus dem Chlorhydrat, Nadeln vom F.  $249^\circ$  unter Zers., mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ . — Aus A. seidige Nadeln, F.  $55^\circ$ . — L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmm. — *dl*-Phenylbromessigsäure-*l*-menthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}$ .  $\text{Kp}_{30} 220-225^\circ$ . — Aus A. Nadeln, F.  $84^\circ$ . —  $[\alpha]_D^{15} = +2,2^\circ$  (in A.). — *dl*- $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenylpropionsäure-*l*-menthylester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ .  $\text{Kp}_{15} 212^\circ$ ; Prismen, F.  $46-51^\circ$ . Aus A. Nadeln, F.  $50-51^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -43,8^\circ$  (in A.). — *dl*-Brompropion-*d*-bornylamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}\cdot\text{COCHBr}\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ONBr}$ . Aus verd. A. Nadeln, F.  $144^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -29,5^\circ$ . — L. in A., Ä., Chlf. u. Aceton, wl. in sd. W., unl. in k. W. und PAe. — Phenylchloraceto-*d*-bornylamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ONCl}$ . Durch wiederholte Krystallisation aus A. wurden 2 Verb. erhalten; Verb. vom F.  $193^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -57^\circ$  (in A.); Verb. vom F.  $135^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +2^\circ$  (in A.). — Phenylchloraceto-*l*-menthylamid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ONCl}$ . 2 Verb. aus A.; eine vom F.  $174$  bis  $175^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -113^\circ$  (in A.); die andere vom F.  $113^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -47^\circ$  (in A.). — *dl*- $\alpha$ -Brompropionyl-*l*-tyrosinester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NBr}$ . Aus Chlf. + PAe. gefällt, F.  $131^\circ$ . — Fast unl. in k. W., wl. in h. W., l. in A., Ä.  $[\alpha]_D^{15} = +12,5^\circ$  (in A.). — *dl*-Phenylchloracetyl-*l*-tyrosinester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NCl}$ . Aus A. Nadeln, F.  $140-141^\circ$ .  $[\alpha]_D^{15} = +24^\circ$  (in A.). — Fast unl. in h. und k. W. und PAe., l. in den anderen organischen Lösungsmitteln. — *dl*-Phenylchloracetyl-*l*-tyrosin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NCl}$ . Nadeln, F.  $125^\circ$ . — Mäßig l. in h. W. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1816-25. Nov. [16/9.] 1921. Leeds, Univ.)

SONN.

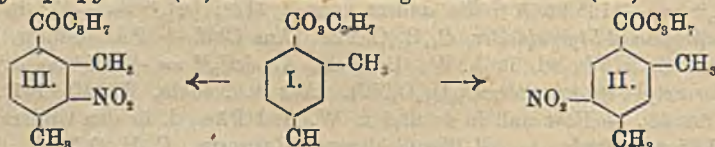
Thomas Anderson Henry und Humphrey Paget, *Chenopodiumöl*. *Chenopodiumöl* —  $D_{15}^{15} 0,9582$  bis  $0,9723$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -4,5^\circ$  bis  $-6,8^\circ$  — enthält kleine Mengen der niedrigeren Fettsäuren, hauptsächlich Buttersäure, und weniger als  $0,5\%$  Salicylsäuremethylester. — Das Öl besteht zu wenigstens  $60\%$  aus Ascaridol mit etwa  $5\%$  des entsprechenden Glykols und  $30-40\%$  verschiedener KW-stoffe, darunter schätzungsweise  $15\%$  Cymol,  $5\%$   $\alpha$ -Terpinen und  $10\%$  eines neuen linksdrehenden Terpens. — Sylvestren, Limonen, Phellandren, Safrol und Campher fanden Vf. nicht. — Das linksdrehende Terpen wurde nicht isoliert; schätzungsweise hat es folgende Konstanten:  $\text{Kp}_{780} 177-178^\circ$ ;  $D_{15}^{15} 0,847^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -57^\circ$ ;  $n_D^{20} 1,484$ . — Tetrabromid. F.  $117^\circ$ . Monoklin. Opt. inaktiv. Gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Essigsäure und Isobuttersäure und wahrscheinlich eine flüchtige, krystallinische Säure vom F.  $117^\circ$ . — Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton liefert  $\alpha$ -Terpinen 2 Formen der  $\alpha, \delta$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\delta$ -isopropyladipinsäure vom F.  $203$  bis  $204^\circ$  und F.  $189^\circ$ ; beide in wss. Lsg. inaktiv. — Ascaridolglykolanhydrid. Durch Erhitzen des Ascaridols mit Xylol als Verdünnungsmittel. Viscososes, gelbes Öl,  $\text{Kp}_{765} 230-245^\circ$ ;  $\text{Kp}_{20} 122-125^\circ$ ;  $D_{15}^{15} 1,026$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -0,72^\circ$ . — Glykol. Durch Behandlung mit Wasserdampf. Grünes, viscososes Öl,  $\text{Kp}_{15} 135-160^\circ$ . — Indisches *Chenopodiumöl* aus C. ambrosioides ( $0,17\%$ ):  $D_{15}^{15} 0,9399$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +0,07$ ; ~ aus C. anthelminticum ( $0,24\%$ ):  $D_{15}^{15} 0,9080$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -9,6^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 119. 1714-24. Nov. [23/9.] 1921. Wellcome, Chemical Research Laboratories.)

SONN.

**F. Kehrman**, *Zur Theorie der Carboniumverbindungen*. Erwiderung auf die Arbeiten von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2569. 2573; C. 1922. I. 266). Die Überlegenheit seiner Komplexformeln über die chinolide des Vfs., sowie die Unrichtigkeit der Hypothese vom sechswertigen C wird nicht anerkannt. Im einzelnen vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 507—11. 11/2. 1922. [2/12.] 1921. Lausanne, Organ. Lab. d. Univ.) BENARY.

**Hans Eduard Fierz**, *Die Konstitution der Carboniumfarbstoffe*. Zu der Mitteilung von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2573; C. 1922. I. 266) bemerkt Vf., daß er und H. KÜCHLIN (Helv. chim. Acta 1. 211; C. 1919. I. 371) die gleiche Carboniumsalzformulierung früher vorgeschlagen, HANTZSCH sie aber als völlig unmöglich abgelehnt hat (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 529; C. 1919. I. 943). Der Komplex läßt sich in ganz verschiedener Form schreiben, jedoch sind in den Carboniumsalzen keine Ammoniumsalze zu erblicken (A. MIOLATI, Gazz. chim. ital. 25. II. 217; C. 95. II. 490). Für oder wider die neuen Ansichten von HANTZSCH wird keine Stellung genommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 429. 11/2. 1922. [22/12. 1921.] Zürich, Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BEN.

**Gilbert T. Morgan** und **Wilfred John Hickinbottom**, *Untersuchungen in der n-Butylreihe*. Teil I. *Aryl-n-propylketone*. Vf. kondensierten Butyrylchlorid mit Bzl., Chlorbenzol und m-Xylol; die entstandenen Ketone wurden in ihre Nitro- und Aminoderiv. übergeführt. — Beim *n-Propylketon* ist die *m-Nitroverb.* das Hauptprod.; *p-Chlorphenyl-n-propylketon* liefert beim Nitrieren ausschließlich *4-Chlor-3-nitrophenyl-n-propylketon*; beim *m-4-Xylol-n-propylketon* (I.) entsteht neben *6-Nitro-m-4-xylol-n-propylketon* (II.) in kleinerer Menge das *2-Isomere* (III.)

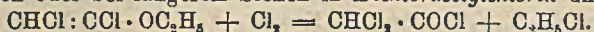


Experimentelles. *Phenyl-n-propylketon-p-nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus Eg. orangefarbene, prismatische Nadeln, F. 163°. — *3-Nitrophenyl-n-propylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Durch Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  in Essigsäureanhydrid unterhalb 5° (1 Stde.) oder mit  $\text{HNO}_3$  + konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus h. A. Tafeln, F. 61°. Nicht ll. in PAe. und k. A., leichter l. in Ä. und Chlf. — *Phenylhydrazon*. Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 103°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$ . Aus Eg. hellgelbe Krystalle, F. 205°. — *2-Nitrophenyl-n-propylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Im öligen Filtrat u. den Waschwässern von der 3-Nitroverb. Zur Trennung erwärmt man mit  $\frac{3}{5}$  des Gewichtes an p-Nitrophenylhydrazin in alkoh. Lsg.; das p-Nitrophenylhydrazon der 3-Nitroverb. scheidet sich langsam als rötlichgelbe feste M. ab. Mit Wasserdampf bei Ggw. von verd. HCl geht die 2-Nitroverb. als hellgelbes Öl über. — *3-Aminophenyl-n-propylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Mit Zn-Staub und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in wss. alkoh. Lsg. Hellgelbes, viscoses Öl,  $\text{Kp}_{29-30}$  194—197°. Weiße Krystalle, F. 27—28°. — *Pikrat*. Aus Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 132—133°. — *Acetylverb.*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Aus Bzl. + PAe. Tafeln, F. 71,5—72,5°. — *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Aus h. wss. A. kleine Krystalle, F. 103—104°. — *n-Butyrophenon-3-azo-β-naphthol*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus h. A. rote Nadeln, F. 127—128°. — *n-Butyrophenon-3-azo-β-naphthylamin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . Aus Eg. orangefarbene Tafeln, F. 149—150°. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine violettblaue Färbung. — *n-Butyrophenon-3-azoresorcin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus Bzl. orangefarbenes Pulver, F. 144°. — *3-Oxyphenyl-n-propylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Aus Bzl. + PAe. rhombische Tafeln, F. 63°. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ . Aus Bzl. orange-gelbe Nadeln, F. 160°. — *3-Chlorphenyl-n-propylketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$ . Fast farbloses Öl, mit Dampf flüchtig. — *p-Nitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{N}_3\text{Cl}$ . Aus Eg. mattgelbe Krystalle, F. 133°. —

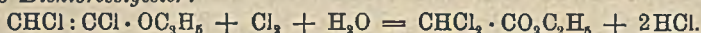
2-Aminophenyl-n-propylketon. Hellgelbes Öl. — Chlorhydrat,  $C_{10}H_{13}ON, HCl$ . Prismatische Nadeln, F. 160–162° nach vorheriger Dunkelfärbung. —  $\beta$ -Naphtholazoverb.,  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ . Aus A. hellrote Krystalle, F. 154–155°. Mit konz.  $H_2SO_4$  Violettfärbung. — 2-Oxyphenyl-n-propylketon,  $C_{10}H_{13}O_2$ . Hellgelbe, viscosa Fl. — 4-Chlorphenyl-n-propylketon,  $C_{10}H_{11}OCl$ . Kp. 253–254° (unkorr.). Aus A. tafelförmige Krystalle, F. 36°. L. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{17}N_2Cl$ . Aus A. Nadeln, F. 85°. — p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_2N_3Cl$ . Aus Bzl. + A. gelbe Krystalle, F. 173–174°. — 4-Chlor-n-butylbenzol,  $C_{10}H_{13}Cl$ . Durch Red. nach CLEMMENSEN bei 80–100°. Farbloses, lichtbrechendes Öl mit starkem Geruch nach Anis. Kp.<sub>761</sub> 225–228°. — 4-Chlorbutenylbenzol,  $C_{10}H_{11}Cl$ . Als Nebenprod. bei der Red., besonders wenn sie in kürzerer Zeit oder bei niedrigerer Temp. durchgeführt wurde. Die Bromverb. kocht man 7 Stdn. mit wasserfreiem Pyridin. Farbloses, lichtbrechendes Öl, Kp.<sub>748</sub> 234–237°. — 4-Chlor- $\alpha$ - $\beta$ -dibrom-n-butylbenzol,  $C_{10}H_{11}ClBr_2$ . Aus A. durchsichtige Prismen, F. 72°. — 4-Chlor-3-nitrophenyl-n-propylketon,  $C_{10}H_{10}O_3NCl$ . Mit  $HNO_3$  +  $H_2SO_4$  bei –5°. Aus A. Tafeln, F. 53°. — 4-Chlor-3-nitrophenyl-n-propylketon. Von schwachem Geruch, wl. in PAe. und k. A., leichter l. in Ä. — Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_2N_3Cl$ . Aus A. goldgelbe Krystalle, F. 116–117°. — p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_4N_4Cl$ . Hellgelbes, krystallinisches Pulver, F. 215°. — 3-Nitro-4-oxyphenyl-n-propylketon,  $C_{10}H_{11}O_4N$ . Durch Erhitzen mit dem 80-fachen Gewicht 6%ig. wss. KOH. Aus PAe. hellgelbe Nadeln, F. 46°. Ll. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. — p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_5N_4$ . Aus Eg. orange Krystalle, F. 203–204°. — 4-Chlor-3-aminophenyl-n-propylketon,  $C_{10}H_{12}ONCl$ . Aus A. oder PAe. glänzende Tafeln, F. 97°. — Chlorhydrat. Nadeln, wl. in W. —  $\beta$ -Naphtholazoverb.,  $C_{20}H_{17}O_2N_2Cl$ . Aus Eg. rote, prismatische Nadeln, F. 153°. — 3,4-Dichlorphenyl-n-propylketon. Farbloses Öl. — p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{15}O_2N_3Cl_2$ . Aus Eg. hellgelbe, prismatische Nadeln, F. 183°. — m-4-Xylol-n-propylketon. Man erwärmt ein Gemisch von wenig Butyrylchlorid, m-Xylol und  $AlCl_3$  auf 60° und fügt, nachdem die Entw. von HCl eingesetzt hat, das Acetylchlorid allmählich hinzu und beläßt die Mischung noch einige Stdn. bei 50–60°. Kp.<sub>760</sub> 258–259°. Ausbeute 64%. — p-Nitrophenylhydrazon,  $C_{18}H_{21}O_2N_3$ . Aus A. hellgelbe Krystalle, F. 102–103°. — 6-Nitro-m-4-xylol-n-propylketon,  $C_{11}H_{15}O_2N$ . Zu der Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  gibt man allmählich eine Mischung von  $HNO_3$  (D. 1,42) und konz.  $H_2SO_4$  u. hält die Temp. unterhalb 15°. Auf Eis gegossen, die halbfeste M. nach dem Abkühlen auf –10° filtriert. Aus A. Nadeln, F. 59–60°. — Mäßig l. in k. A., leichter in Chlf., PAe. und Eg. — 2-Nitro-m-4-xylol-n-propylketon. Blieb bei –15° ölig. — 6-Amino-m-xylol-n-propylketon,  $C_{11}H_{17}ON$ . Mit Zn-Staub und  $NH_4Cl$  in alkoh. Lsg. Aus h. PAe. hexagonale, prismatische Nadeln, F. 56°. — 6-Acetylamino-m-4-xylol-n-propylketon,  $C_{14}H_{19}O_2N$ . Aus PAe. Nadeln, F. 123°. — Butyro-2,4-dimethylphenon-5-azo- $\beta$ -naphthol,  $C_{23}H_{32}O_2N_2$ . Aus Eg. hellrote Nadeln, F. 194–195°, wl. in k. A. u. Eg., leichter l. in Chlf. — 6-Chlor-m-4-xylol-n-propylketon,  $C_{11}H_{15}OCl$ . Aus A. krystallinisches Pulver, F. 9–10°. Von charakteristischem Geruch, an Honig erinnernd. — 5-Chlor-2,4-dimethylbenzoesäure. Aus A. Nadeln, F. 165°. — 2,6-Dinitro-m-4-xylol-n-propylketon,  $C_{11}H_{14}O_5N_2$ . Mit  $HNO_3$  (D. 1,5; frei von  $HNO_2$ ) +  $H_2SO_4$  bei –12°. — Aus A. haarfeine Nadeln, F. 63°. — p-Dibutylbenzol,  $C_{14}H_{22}$ . Aus p-Dichlorbenzol, Butylchlorid u. Na in Xylol bei 110° u. schließlich bei 150°. Farbloses Öl von schwachem, angenehmem Orangengeruch. Kp.<sub>765</sub> 224–225,5°. — 2-Nitro-1,4-di-n-butylbenzol,  $C_{14}H_{21}O_2N$ . Mit rauchender  $HNO_3$  bei 0°. Durch Wasserdampfdest. gereinigt, hellgelbes, lichtbrechendes Öl mit charakteristischem Geruch, der schwach an den der Citrone erinnert. — 2-Amino-1,4-di-n-butylbenzol. Mit Fe und  $CH_3COOH$ . Farbloses Öl von schwach, doch charakteristischem Geruch, der etwas an Moschus erinnert. — Chlorhydrat. Nadeln. L. in W. und Chlf. — 2-Benzoyl-

*amino-1,4-di-n-butylbenzol*,  $C_{21}H_{27}ON$ . Aus A. Nadeln, F. 116°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1879—93. Nov. [19/10.] 1921. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

Holland Crompton und Phyllis Mary Triffitt, *Dichloressigester und Chlorbromessigester aus  $\alpha,\beta$ -Dichlorvinyläthyläther*.  $\alpha,\beta$ -Dichlorvinyläther absorbiert  $Cl_2$  leicht bei gewöhnlicher Temp.; bei Ausschluß von Feuchtigkeit zerfällt das Prod. beim Erwärmen oder bei längerem Stehen in *Dichloracetylchlorid* und  $C_2H_5Cl$ :



Auf Zusatz von W. oder an feuchter Luft dagegen erhält man in fast theoretischer Ausbeute *Dichloressigester*:



—  $Br_2$  reagiert ebenso wie  $Cl_2$ . — Das W. bei dieser Rk. läßt sich durch Alkohole oder Phenole ersetzen; man gelangt so zu Estern der Dichlor- und Chlorbromessigsäure. — Die FF. von einander entsprechenden Dichlor- und Chlorbromestern sind fast identisch miteinander; der Mischschmelzpunkt liegt nicht tiefer; sie scheinen isomorph zu sein und Mischkrystalle miteinander zu bilden.

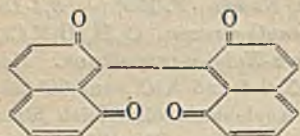
*Chlorbromacetylchlorid*. Kp. 138—139°. — *Chlorbromessigsäureäthylester*. Kp. 174°.

— D.<sup>20</sup> 1,5890. — *Dichloressigsäurephenylester*. F. 43°; Kp. 247,5° (korr.); D.<sup>20</sup> 1,2991. — *Chlorbromessigsäurephenylester*. F. 46,5°; Kp. 266° (korr.); D.<sup>20</sup> 1,5311.

— *Dichlor- und Chlorbromessigsäure-p-tolyester*. F. 58°. *Dichlor- und Chlorbromessigsäure- $\beta$ -naphthylester*. F. 92—93°. — *Bisdichlor- und Bischlorbromessigsäurehydrochinonester*. F. 123—124°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1874—75. Nov. [12/10.] 1921. Regents Park, BEDFORD College.) SONN.

Gilbert T. Morgan und Dudley Cloete Vining, *Dinaphtha-1,7,1',7'-dichinon*.

Durch Oxydation von 1,7-Dioxynaphthalin entsteht in einer Ausbeute von 5% *Dinaphtha-1,7,1',7'-dichinon*, das nach Vff. wahr-



scheinlich nebenstehende Formel hat. — Durch Red. mit Al-Amalgam oder HJ erhält man daraus *1,7,1',7'-Tetraoxydinaphthyl*.

Experimentelles. *1,7-Dioxynaphthalin*.

Aus  $\beta$ -Naphthol-8-sulfonsaurem Na durch KOH-Schmelze bei 245—255°. Ausbeute 40%. Aus Bzl. fast farblose Nadeln, F. 178°. —

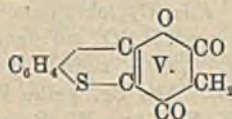
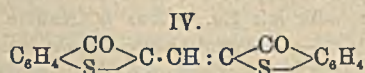
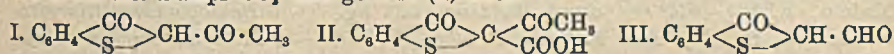
*Dinaphtha-1,7,1',7'-dichinon*,  $C_{20}H_{10}O_4$ . Man oxydiert die Dioxyverb. durch Schütteln (5 Min.) mit einer Suspension von frisch dargestelltem — durch Einleiten von  $Cl_2$  in eine alkal. Pb-Acetatlg. — trockenem  $PbO_2$  in reinem, trockenem Bzl. bei Zimmer-temp. — Nach dem Einengen scheidet sich ein *Bzl.-Additionsprod.*,  $C_{20}H_{10}O_4 \cdot C_6H_6$ , in durchsichtigen, citronengelben Prismen ab. — Aus anderen Lösungsmitteln schwach orange Tafeln; sie beginnen bei 110° sich zu schwärzen, sind bei 160° hellrot, bei 214° braun und schm. bei 217°. — Wl. in Ä., A., Eg., Essigester,  $CCl_4$ ,  $CS_2$  u.  $ClC_6H_5$ , etwas mehr l. in Bzl. (1: 250 bei 20°; 1: 100 bei 80°) and Chlf., beträchtlich mehr in Aceton. Gibt mit einer alkoh. Guajakharzlg. Blaufärbung. Wird mit  $HNO_3$  rot, geht mit oranger Farbe in Lsg., aus der beim Verd. ein rötlichbrauner Nd. fällt. — *Dinaphtha-1,7,1',7'-dichinononoxim*,  $C_{20}H_{13}O_4N_2$ . In alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminsulfat u. Alkali auf dem Wasserbad erwärmt (3 Stdn.); im Vakuum eingengt. Aus was. A. bräunlichrote Tafeln, F. oberhalb 300°. — *Dinaphtha-1,7,1',7'-dichinontetra-2,4-dinitrophenylhydrazon*,  $C_{44}H_{26}O_{16}N_{16}$ . Die Eg.-Lsg. der beiden Komponenten wurde nach 1-stdg. Stehen mit W. verd.; das ausgefällte dunkelrotbraune Pulver (20%) war wahrscheinlich ein Dihydrazon; es konnte nicht krystallisiert erhalten werden. F. 205—206°. — Die gelbe Mutterlauge wurde über Natronkalk im Vakuumexsikkator eingengt. Aus verd. A. goldgelbe Nadeln des *Tetrahydrazons* (20%), F. 193—194° unter Zers. — *Tetraoxydinaphthyl*,  $C_{20}H_{14}O_4$ . Durch Red. des Chinons in feuchtem Ä. oder in Aceton mit Al-Amalgam oder in alkoh. Lsg. mit  $KJ + H_2SO_4$ . — Aus h. Bzl. oder Bzl. + PAe. (Kp. 80



bis 100°) gelblichweiße, körnige Krystalle, aus Ä. oder Aceton hellgelbe Prismen, F. 215–216°. — Ll. in A., Ä. und Aceton. Mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung; die alkal. Lsg. wird an der Luft rasch rot. — *Tetraacetylderiv.*, C<sub>28</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>. Aus Bzl. + PAe. gelblichweiße Prismen, F. 188–189°. — Ll. in Bzl., weniger in A. — Beim Erhitzen des Chinons mit Zn-Staub sublimiert eine intensiv gelbe Substanz neben Spuren Naphthalin. Dieses gefärbte Prod. ist geruchlos, wl. in Ä. und Aceton zu schwach blau fluorescierenden Lsgg. Aus diesen Lösungsmitteln gelbe Nadeln, F. 238–239°. — Auch oberhalb dieser Temp. sehr beständig. — Unl. in wss. NaOH, gibt mit HNO<sub>3</sub> Purpurfärbung. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1707–14. Nov. [5/10] 1921. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) SONN.

Alfred Schaarschmidt, *Eine neue Klasse gefärbter Reduktionsprodukte von Benzoyl-1-anthrachinonen bzw. Phthaloyl-2,3-benzophenonen (II)*. Vf. bemerkt zu der Arbeit von SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2376; C. 1922. I. 456), daß seine früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 391; C. 1916. I. 615) gegebenen Erklärungen keine definitiven waren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 489. 11/2. 1922. [22/12. 1921.] Berlin, Techn. Hochsch.) RICHTER.

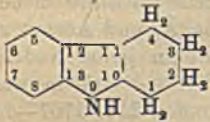
Samuel Smiles und Ernest Wilson McClelland, *Derivate des 3-Oxy-(1)-thionaphthens*. (Vgl. SMILES u. GHOSH, Journ. Chem. Soc. London 107. 1378; C. 1915. II. 1142.) Durch Kondensation von 2-Thiolbenzoesäure mit Acetylaceton bei niedrigerer Temp. erhielten Vf. 2-Acetyl-3-oxy-(1)-thionaphthen (I), mit Acetessigester die unbeständige Säure (II). Äpfelsäure vereinigt sich mit 2-Thiolbenzoesäure zum 3-Oxy-(1)-thionaphthen-2-aldehyd (III); als Hauptprod. entsteht allerdings der rote Farbstoff (IV). — Bei der Rk. von Acetondicarbonsäureester mit 2-Thiolbenzoesäure bei 40–50° wurde nur das Oxycumarin (V.) erhalten; es verliert bei der Dest. mit Dampf CO<sub>2</sub> und geht in (I) über.



Experimentelles. *Säure (II)*. Man fügt 12 g Acetessigester langsam zu einem Gemisch von 10 g 2-Thiolsäure und 120 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter ständigem Schütteln. Die Temp. wurde auf 28–30° gehalten. Nach etwa 35 Min. gießt man auf Eis. Wird durch langsame Zugabe von W. zu der alkoh. Lsg. krystallinisch, aber immer noch unrein, abgeschieden. Mit W.-Dampf bei Ggw. von wenig verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man aus 10 g Säure 5 g 2-Oxy (1)-thionaphthen. — 2-Acetyl-3-oxy-(1)-thionaphthen, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (I). Aus 2-Thiolbenzoesäure in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Acetylaceton bei 40°. Aus Verb. V. (s. u.) durch Wasserdampfdest. bei Ggw. von wenig verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus wss. A. hellgelbe Nadeln, F. 81°. Sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> Grünfärbung. Mit h. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam, oder mit alkal. K<sub>3</sub>FeCy<sub>6</sub> wird es leicht in Thioindigo übergeführt. — *Phenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S. Aus A. + W. rötlichbraune Nadeln, F. 131°. Das scharlachfarbene Na-Salz ist wl. in W. — 3-Oxy (1)-thionaphthen-2-aldehyd (III). Man erhitzt eine Lsg. von 10 g 2-Thiolbenzoesäure in 100 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rasch auf 90° und fügt 15 g fein gepulveter Äpfelsäure im Laufe von 15 Min. hinzu; nach weiteren 15 Min. auf Eis gegossen. F. 107°. — (1)-Thionaphtha-4-oxycumarin, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S (V.). Aus wss. A. schwach gelbe Nadeln, F. 275° unter Zers. Unl. in W., l. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Gibt mit NaNO<sub>2</sub> ein gelbes Nitrosoderiv. — *Methylenbis-(1)-thionaphtha-4-oxycumarin*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. In alkoh. Lsg. mit 40%ig. CH<sub>2</sub>O. Unl. in W. und den meisten organischen Lösungsmitteln; aus h. Nitrobenzol gelbe

Nadeln, F. etwa 300° unter Zers. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1810—16. Nov. [17/10.] 1921. Newcastle-on-Tyne und London, Kings College.) SONN.

William Henry Perkin, jun. und Sydney Glenn Preston Plant, *Derivate des Tetrahydrocarbazol*. Cyclohexanonphenylhydrazon wird durch sd. Eg. fast



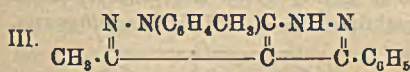
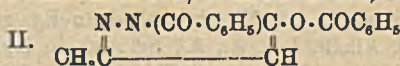
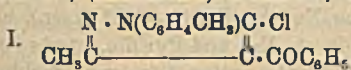
quantitativ in Tetrahydrocarbazol (vgl. Formel) verwandelt. Durch Behandlung mit  $H_2SO_4 + KNO_3$  bei  $-5^\circ$  entsteht als einziges Prod. 6-Nitrotetrahydrocarbazol. Durch Nitrierung von 9-Acetyltetrahydrocarbazol in Eg. erhält man 5-Nitroacetyltetrahydrocarbazol. — 9-Methyltetrahydrocarbazol liefert die 6-Nitroverb. — Das 2-Chlor-5-nitrophenyl-

hydrazon des Cyclohexanons geht beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  glatt in 8-Chlor-5-nitrotetrahydrocarbazol über. Tetrahydrocarbazol und die 9-Methylverb. geben bei der Oxydation mit Merkurioxyd in Eg.-Lsg. in geringer Ausbeute Carbazol und 9-Methylcarbazol.

Experimentelles. Tetrahydrocarbazol. F. 119°. — Pikrat. Tiefrote Krystalle, F. 147°. — 9-Acetyltetrahydrocarbazol,  $C_{14}H_{18}ON_2$ . Mit Eg. u.  $CH_2COCl$  bei Ggw. von wenig Cu-Pulver oder mit Anhydrid. Durch Erhitzen von Cyclohexanonacetylphenylhydrazon durch Erwärmen (2 Std.) mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt; viscoso Fl.,  $Kp_{14}$  210—220° — mit 20% ig.  $H_2SO_4$  (einige Min.). Aus A. derbe Prismen, F. 77°. — 6-Nitrotetrahydrocarbazol. Aus A. kleine, derbe Prismen, F. 174°. — Acetylderiv.,  $C_{14}H_{14}O_2N$ . Aus Eg. Nadeln, F. 244°. — 6-Aminotetrahydrocarbazol,  $C_{12}H_{14}N_2$ . Mit Fe + HCl. Aus A. oder Toluol Tafeln, F. 152°. — Pikrat. Hellrote Nadeln aus A., F. 214° unter Zers. — 6-Acetylamino-tetrahydrocarbazol. Aus verd. Essigsäure derbe Prismen, F. 208°. — Synthetisch aus Cyclohexanon-p-acetylamino-phenylhydrazon,  $C_{14}H_{18}ON_2$  — aus A. Nadeln, F. 165—166° — durch Erhitzen mit Eg. — 6-Benzoylamino-tetrahydrocarbazol,  $C_{19}H_{18}ON_2$ . Aus A. kurze Prismen, F. 207°. — 9-Methyltetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{16}N$ . Aus Cyclohexanon und Phenylmethylhydrazin durch Erwärmen (einige Min.) mit verd.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade oder mit Eg. — Aus A. Nadeln, F. 50°. — Pikrat. Aus A. tiefrote Nadeln, F. 116°. — 6-Nitro-9-methyltetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{14}O_2N_2$ . Aus Eg. gelbe Prismen, F. 192°. — 6-Amino-9-methyltetrahydrocarbazol,  $C_{13}H_{16}N_2$ . Aus W. Prismen, F. 105°. — Pikrat. Aus h. A. orangefarbene Nadeln, F. 212°. — 6-Acetylamino-9-methyltetrahydrocarbazol,  $C_{15}H_{18}ON_2$ . Aus Eg. Nadeln, F. 238°. — p-Acetylamino-nitrosomethylaminil,  $C_9H_{11}O_2N_2$ . Aus A. fast farblose Tafeln, F. 146°. — p-Acetylamino-phenylmethylhydrazin. Mit Zn-Staub und  $CH_3COOH$ . Dunkles Öl geht mit Cyclohexanon und Eg. leicht in das Carbazol über. — 5(?)-Nitro-9-acetyltetrahydrocarbazol,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ . In Eg. mit  $HNO_3$  (D. 1,4). Aus Eg. hellgelbe Prismen, F. 174°. — 5-Nitrotetrahydrocarbazol,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ . Aus A. und Chlf. lange Prismen, F. 172°. — 7(?)-Nitrotetrahydrocarbazol. Aus Cyclohexanon-m-nitrophenylhydrazon mit verd.  $H_2SO_4$ . Aus  $CH_3OH$  Prismen, F. 154°. — 2-Chlor-5-nitrophenylhydrazin,  $C_6H_6O_2N_2Cl$ . Aus A. orangefarbene Nadeln, F. 160°. — Cyclohexanon-2-chlor-5-nitrophenylhydrazon,  $C_{12}H_{14}O_2N_2Cl$ . Hellgelbe Prismen, F. 78°. — 8-Chlor-5-nitrotetrahydrocarbazol,  $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ . Aus A. orangefarbene Prismen, F. 214°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1825—39. Nov. [1/10.] 1921. Oxford, The DYSON PERRINS Laboratory.) SONN.

C. A. Rojahn, *Über einige Ketone der Pyrazolreihe*. Bei der Einw. verschiedener Säurechloride auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol nach FRIEDEL-CRAFTS schwankt die Ausbeute an Keton mit dem Acylrest in 4-Stellung außerordentlich stark (vgl. MICHAELIS u. ROJAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 737; C. 1917. II. 17). Bei Unters. des Einflusses der übrigen Substituenten des Pyrazolkerns auf die Reaktionsfähigkeit des 4-ständigen H-Atoms gegenüber Benzoylchlorid bei der Ketonsynthese ergab sich, daß nur die in 1-Stellung aromatisch

substituierten Chlorpyrazole Ketone liefern, 1-Methyl- und 1-Äthylchlorpyrazole dagegen nicht. Ob die 3-Stellung aliphatisch oder aromatisch besetzt ist, scheint ohne größeren Einfluß. Die Synthese versagt bei den 5-Pyrazolenen. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gibt die 5-O-Benzoylverb. und 3-Methyl-5-pyrazolon das N<sup>1</sup>,O<sup>5</sup>-Dibenzoat (II.). Hier sind die Säurereste leicht abspaltbar, die Verbb. sind auch nach SCHOTTEN-BAUMANN erhältlich. Sie sind leicht in 4-Bromderiv. überführbar. Die 4-Ketochlorpyrazole lassen sich mit Hydrazinhydrat zu den entsprechenden Dipyrazolen kondensieren (vgl. MICHAELIS, ROJAHN, l. c.). — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OCl (I.), aus 1-p-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol (MICHAELIS, SUDENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2615; C. 1900. II. 979), Benzoylchlorid und AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> bei 6-stdg. Erwärmen auf 60–65°. Aus verd. A. sechseckige Platten, F. 70°, ll. in Ä., A. und Eg., unl. in W. — *1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OCl, aus Diphenylchlorpyrazol, F. 56° (nicht 49°) (MICHAELIS, WILLERT, LIEBIGS Ann. 358. 171; C. 1908. I. 856). Aus



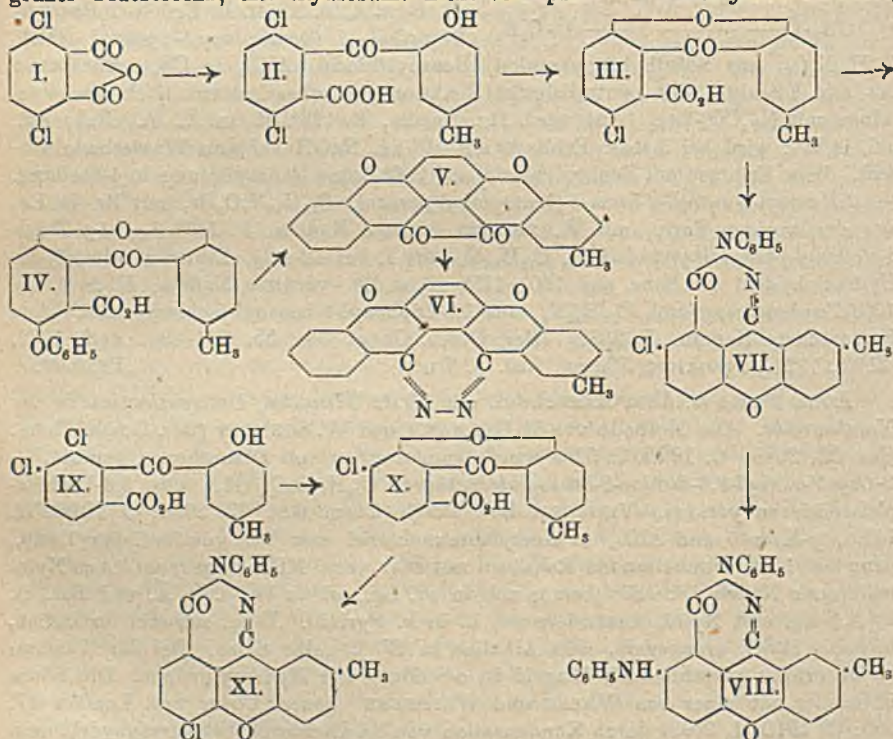
verd. A. Nadeln, F. 127°, Kp.<sub>25</sub> 340–345°, wl. in k. A. u. Ä., ll. in Eg. — *1-Benzoyl-3-methyl-5-(benzoyloxy)-pyrazol* (II.),

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aus 3-Methyl-5-pyrazolon, Benzoylchlorid, AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>. Rückstand des äth. Extraktes des neutralisierten Reaktionsgemisches erstarrt nach dem Verreiben mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Aus verd. Eg. Nadeln, F. 128°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg., unl. in W.; wird bei 3-stdg. Erhitzen mit 10%ig. NaOH auf dem Wasserbade verseift. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 230° keine Benzoylierung in 4-Stellung. — *1-Benzoyl-3-methyl-4-brom-5-(benzoyloxy)pyrazol*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br, mit Br in Eg. aus der vorigen Verb., mit W. versetzt. Lange Nadeln, F. 167°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-phenyldipyrazol* (III.), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus I. bei 12-stdg. Erhitzen mit 50%ig. Hydrazinhydrat im Rohr auf 160–175°. Aus Eg. verfilzte Nadeln, F. 244°. — *1,3,4-Triphenyldipyrazol*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol. Aus Eg. verfilzte Nadeln, F. 233°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 291–94. 11/2. 1922. [21/11. 1921.] Frankfurt, Pharm. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Anna Marie v. dem Knesebeck und Fritz Ullmann, *Untersuchungen in der Xanthonreihe*. Die Methode von F. ULLMANN und W. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 2098; C. 1920. I. 528) wurde zum Aufbau von Dixanthonen benutzt. — *2-Oxy-5'-methyl-3,6-dichlor-2-benzoylbenzoesäure*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (II.), aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid (I.) (VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3538; C. 1909. II. 1430), p-Kraöl und AlCl<sub>3</sub> in Acetyltetrachlorid erst bei gewöhnlicher Temp., dann bei 120°. Dunkelbraune Rohsäure mit sehr verd. NH<sub>3</sub> ausgekocht. Aus Xylol hellbraune Nadeln, F. 187° (korr.); unl. in sd. Lg., wl. in W., l. in Ä. und Bzl., ll. in A., Eg. und Xylol, besonders w., ll. in k. Pyridin. Lsgg. schwach bräunlich, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangegeb. Mit Alkalien in W. l. gelbe Salze. Bei der Kondensation erfolgt ausschließlich Eingriff in o-Stellung zur Hydroxylgruppe. Die Säure ist isomer mit einer von WALSH und WEIZMANN (Journ. Chem. Soc. London 97. 685; C. 1910. I. 2093) durch Kondensation von 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und p-Tolylmethyläther mit AlCl<sub>3</sub> gewonnenen Säure. — *2-Methyl-7-chlorxanthon-8-carbonsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl (III.), aus II. beim Kochen mit NaOH, KOH oder am besten 20%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. 2 Stdn. Beim Erkalten hellgelbe, verfilzte Nadeln des K-Salzes, mit 10%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Säure, aus Eg. schwach gelbliche Nadeln, F. 286° (korr.) unter Zers.; unl. in sd. Ä., Lg. und Bzl., wl. in Chlorbenzol, Xylol, A. und Eg., l. in Nitrobenzol, ll. in Pyridin. Lsgg. farblos, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelbe Lsg. und grüne Fluorescenz. Alkalisalze farblos, in W. weniger l. als die von II.

$\text{NH}_4$ -Salz leichter l. als Na- u. K-Salz. Die Säure enthält ein bewegliches H-Atom. — 2-Methyl-7-chlorxanthon,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , aus III. beim Erhitzen über den F. Mit W. und  $\text{NH}_3$  ausgekocht, aus A. Nadeln, F. 169° (korr.); unl. in sd. Alkalien, wl. in Lg., l. in A., Eg., Ä., Bzl., ll. in Toluol, Xylol und Pyridin. Lsgg. farblos ohne Fluorescenz; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb l. mit grüner Fluorescenz. — 2-Methyl-7-phenoxyxanthon-8-carbonsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (IV.), bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von III. mit einer vorher zum Sieden erhitzten Lsg. von Phenol u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Ggw. einer Spur Naturkupfer C. In W. eingetragen, mit etwas HCl aufgekocht. Rückstand in w., verd.  $\text{NH}_3$  gel. und Na-Salz mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gefällt. Säure aus A. in Nadeln, F. 270—280° (korr.), unl. in sd. Lg., fast unl. in A., wl. in w. A., Bzl., Chlorbenzol, Toluol und Xylol, l. in Eg. u. Nitrobenzol, ll. in Pyridin. Lsgg. farblos, auch die der Alkalisalze, letztere durch Alkali aussalzbar. Am leichtesten l. ist das  $\text{NH}_4$ -Salz. — 2-Methylidixanthon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (V.), aus IV. beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , besser über das Säurechlorid, in Bzl. mit  $\text{PCl}_5$ , beim Erhitzen mit  $\text{AlCl}_3$ . Bzl. mit Dampf abgeblasen. Aus Nitrobenzol, dann Eg. gelbliche Nadeln, F. 349—352° (korr.), unl. in sd. Alkali, Lg., Ä., A., Bzl., wl. in Xylol, l. in w. Eg. und Pyridin, etwas l. in k., ll. in w. Nitro- und Chlorbenzol. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelbe Lsg. von leuchtend grüner Fluorescenz; mit Hydrosulfit nicht verküppbar. — 2-Methylidixanthonazin,



$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (VI.), aus V. beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat und Pyridin. Aus A. leuchtend gelbe, verfilzte Nadeln, F. 273° (korr.), wl. in Lg. und Ä., l. in A. und Bzl., ll. in Pyridin, Anilin, Nitro- und Chlorbenzol. Lsgg. leuchtend gelb. In A., Pyridin und besonders Chlorbenzol stark grüne Fluorescenz. L. in HCl, zerfließlich in Eg. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsgg. in Säuren orangerot. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ , in Eg. mit HCl rote Nadeln, F. ca. 274° unter Entw. von HCl. — 2-Methyl-7-aminoxanthon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , beim Erhitzen von III. mit Anilin, K-Acetat und  $\text{CuO}$

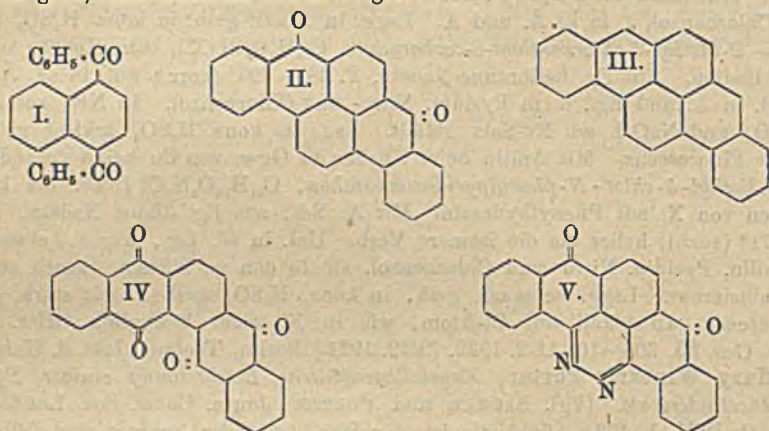
zum Sieden. Aus Eg. gelbgrüne Nadeln, F. 255—259° (korr.), unl. in sd. Lg., wl. in Ä., l. in w. Bzl, Pyridin, A. und Eg. Lsgg. gelbgrün, blaugrüne Fluorescenz, besonders in Bzl.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stark grüne Fluorescenz. Bei Kondensation von III. mit Anilin in Ggw. von Cu nur geringe B. von Methylanilinoxanthoncarbon-säure, hauptsächlich B. von Xanthon. — *2-Methyl-7-chlor-N-phenylpyridazonxanthon*, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (VII.), aus III. beim Kochen mit Phenylhydrazin 5 Min. Mit verd. Alkali ausgekocht, dann aus Eg. gelbe Nadeln, F. 264—266° (korr.), unl. in sd. Ä., A. und Lg. L. in w. Eg., Bzl., Chlorbenzol mit gelber Farbe, all. in Nitrobenzol und Anilin, zerfließlich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelbbrauner Farbe. — *2-Methyl-7-anilino-N-phenylpyridazonxanthon*, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VIII.), aus VII. beim Kochen mit Anilin in Ggw. von K-Acetat u. einer Spur Cu-Acetat 1 Stde.; k. Schmelze mit A. u. etwas HCl versetzt. Aus Eg. gelbgrüne, verfilzte Krystalle, F. 257—258° (korr.), wl. in sd. Ä. und Lg., l. in A. und Bzl. Ll. in k. Nitrobenzol, Pyridin, Anilin. Lsgg. gelbgrün, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelgrün. — *2'-Oxy-5'-methyl-5,6-dichlor-2-benzoylbenzoesäure*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (IX.), aus 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid, p-Kresol und AlCl<sub>3</sub>. Aus Bzl., dann Eg. F. 265° (korr.), unl. in sd. Lg., wl. in Bzl., l. in Eg. und Chlorbenzol, l. in k. Ä. und A. Lagg. in Alkali gelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braunrot. — *2-Methyl-5-chlorxanthon-8-carbonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl (X.), beim Kochen von IX. mit Alkalien. Aus Eg. hellbraune Nadeln, F. 289—295° (korr.), unl. in sd. Ä., Lg., Bzl., l. in A. und Eg., ll. in Pyridin, Nitro- und Chlorbenzol. In NH<sub>3</sub> gut l. Mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaOH wl. Na-Salz gefällt. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kräftig gelb mit grüner Fluorescenz. Mit Anilin beim Kochen in Ggw. von Cu keine Veränderung. — *2-Methyl-5-chlor-N-phenylpyridazonxanthon*, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (XI.), bei kurzem Kochen von X. mit Phenylhydrazin. Mit A. Nd, aus Eg. dünne Nadeln, F. 266 bis 271° (korr.), heller als die isomere Verb. Unl. in sd. Lg., Ä., A., etwas l. in k. Anilin, Pyridin, Nitro- und Chlorbenzol, all. in den w. Mitteln. Auch aus Bzl. kristallisierbar. Lagg. schwach gelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb l. mit stark grüner Fluorescenz. In Alkali unl. Cl-Atom, wie in X. nicht beweglich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 306—16. 11/2. 1922. [9/12. 1921.] Berlin, Technol. Inst. d. Univ.) BE.

Mary Winearls Porter, *Krystallographische Beschreibung einiger Pyridin- und Picolinderivate*. (Vgl. BARKER und PORTEB, Journ. Chem. Soc. London 117. 1303; C. 1921. I. 402.) Die Methoden der Darst. und der Analyse sind früher beschrieben. — *Methylpyridiniummerkurijodid*, 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)J, 4HgJ<sub>2</sub>. Prismen, orthorhombisch, F. 125°. — *Äthylpyridiniummerkurijodid*, 3C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)J, 4HgJ<sub>2</sub>. Prismen, orthorhombisch, F. 79°. — *Propylpyridiniummerkurijodid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)J. Monoklin, F. 95°. — *Methyl-α-picoliniummerkurijodid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)J, HgJ<sub>2</sub>. Monokline Prismen, F. 134°. — *Äthyl-α-picoliniummerkurijodid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)J, HgJ<sub>2</sub>. Monokline, dünne Prismen, F. 99°. — *Propyl-α-picoliniummerkurijodid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)J, HgJ<sub>2</sub>. Monoklin, F. 85°. (Journ. Chem. Soc. London 119. 1769—73. Nov. [27/8.] 1921. Oxford, University Museum.) SONN.

Roland Scholl und Heinrich Neumann, *Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid*. 4. Mitteilung: Über den Ringschluß bei zweifach benzoilylierten Naphthalinen. III.: SCHOLL u. SEER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 109; C. 1922. I. 641.) Für den Zusammenhang der Kondensierbarkeit aromatischer Kerne durch Verbacken mit AlCl<sub>3</sub> und Stellung und Zahl der Carbonyle und anderer Substituenten ist noch keine Gesetzmäßigkeit erkennbar. So erhält man 4,5,8,9-Dibenzpyrenchinon-3,10 (II.) aus 1,4-Dibenzoylnaphthalin (I.), während sich 1,5-Dibenzoylnaphthalin nicht zu 3,4,8,9-Dibenzpyrenchinon-5,10 kondensieren läßt.

1,4-Dicyannaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus naphthalin-1,4-disulfosaurem Na durch Dest. von je 10 g mit 15 g KCN; Ausbeute bis 50% der Theorie. Schwach gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 206°, wl. in A., Ä., Bzl. Gibt bei 1/4-stdg. Erhitzen mit

mäßig konz.  $H_2SO_4$  auf  $170-180^\circ$  *Naphthalin-1,4-dicarbonsäure*,  $C_{12}H_8O_4$  (=  $\gamma$ -*Naphthalindicarbonsäure* von DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 358) in fast quantitativer Ausbeute; Krystalle (aus Nitrobenzol), F.  $309^\circ$ ; wl. — *Naphthalin 1,4-dicarbonsäurechlorid*,  $C_{12}H_6O_2Cl_2$ , aus der Säure mit  $PCl_5$ ; Nadeln (aus PAe.), F.  $80^\circ$ , wl. — *1,4-Dibenzoylnaphthalin*,  $C_{24}H_{16}O_2$  (I.), aus 6,8 g Naphthalin-1,4 dicarbonsäurechlorid u. 8 g Bzl. in 80 g  $CS_2$  mit 15 g  $AlCl_3$ -Pulver (3–4 Tage bei Zimmertemp., dann 1 Stde. auf dem Wasserbad); farblose Nadeln (aus 75%ig. Essigsäure), F.  $106^\circ$ , ll. in A., Ä., Chlf., Eg., Pyridin, orange gelb in konz.  $H_2SO_4$ . — Liefert beim Erhitzen mit 10 Tln.  $AlCl_3$  (1 Stde. auf  $130^\circ$ , dann 24 Stdn. auf  $100-110^\circ$ ) unter anfänglichem Rühren *4,5,8,9-Dibenzpyrenchinon-3,10* (II); rote, gelbschimmernde Nadeln (aus Xylol nach Sublimation im  $CO_2$ -Vakuum), F.  $365^\circ$ ; swl.: 1:400 in sd. Xylol (gelb mit grünelber Fluorescenz), 1:200 in sd. Nitrobenzol (orange mit gelber Fluorescenz); olivgrün in konz.  $H_2SO_4$ . Unl. in  $NaHSO_3$ , gibt mit h. alkal. Hydrosulfit eine gelbrote Küpe ohne Verwandtschaft zur Pflanzenfaser; die rotgelbe Lsg. von Spuren des Chinons in äthylalkoh. NaOH wird beim Kochen grün, beim Erkalten wieder rotgelb.



*4,5,8,9-Dibenzpyren*,  $C_{24}H_{14}$  (III), aus II. durch langsame Dest. über Zink-Bimsstein im H-Vakuum unterhalb Rotglut. Ausbeute 60%; grünlichgelbe Blättchen oder Prismen (aus Bzl. nach Sublimation im H-Vakuum), F.  $281,5$  bis  $282^\circ$ ; swl. in A. und Ä., 1:500 in sd. Eg., 1:200 in sd. Bzl.; die gelben Lsgg. fluorescieren bei starker Verdünnung schwach blau. Konz.  $H_2SO_4$  löst blau mit starker roter Fluorescenz unter (bei gewöhnlicher Temp.) langsamer B. von Dibenzpyrenchinon (II.) oder gleichzeitiger Sulfierung. Mit wenig  $CrO_3$  in Eg. erhält man Dibenzpyrenchinon (II.) zurück, während durch Einw. der doppelten berechneten Menge  $CrO_3$  auf eine sd. Eg. Suspension des aus  $H_2SO_4$  durch W. amorph gefällten KW-stoffs Oxydation zu *1,2- oder ang. Phthalylanthrachinon* (*1,2,3,4- oder ang. Diphthalylbenzol*),  $C_{22}H_{10}O_4$  (IV.), erfolgt; Ausbeute 69%. Gelbe Blättchen (aus Eg.-Nitrobenzol), F.  $325^\circ$ ; wl. in üblichen Mitteln mit gelber Farbe, ca. 1:100 in sd. Pyridin, gelb in konz.  $H_2SO_4$ ; die orangerote Lsg. in alkal. Hydrosulfit ist ohne Verwandtschaft zur Pflanzenfaser. Reagiert nicht mit  $NaHSO_3$ ; nicht kondensierbar mit o Diaminen. — Liefert mit Hydrazinhydrat in sd. Pyridin das *Azin des ang. Diphthalylbenzols* (*Diperidibenzoylnphthalazin*),  $C_{22}H_{10}O_2N_2$  (V.), orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol nach Sublimation im  $CO_2$ -Vakuum bei  $360-420^\circ$ ), in H bei ca.  $430^\circ$  dunkel, zers. sich bei ca.  $440^\circ$  unter Gasentw.; swl. in üblichen Mitteln mit orangeroter Farbe, ca. 1:500 in sd. Nitrobenzol, orangerot in konz.  $H_2SO_4$ ; kirschrot in alkal. Hydrosulfit ohne Verwandtschaft zur Pflanzenfaser.

*1,5-Dicyannaphthalin* wird durch Dest. von naphthalin-1,5-disulfosaurem K mit 1,5 Tln. KCN erhalten; Krystalle (aus Eg.), F. 260°. — *Naphthalin-1,5-dicarbon-säure* (wie die 1,4-Verb. dargestellt), farblose Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 315—320° unter Zers., swl. in den meisten Mitteln. Das mit  $\text{PCl}_5$  erhaltliche Chlorid liefert mit Bzl. und  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol *1,5-Dibenzoylnaphthalin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ; farblose Krystalle (aus Eg.), F. 185—186°, ll. in k. Chlf. und Pyridin, weniger in Aceton,  $\text{CS}_2$ . Bzl. wl. in A., u. Eg., gelb in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Reagiert nicht beim Verbacken mit  $\text{AlCl}_3$  oder Schmelzen mit alkoh. Kali. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 118—26. 14/1. 1922. [21/10. 1921.])

HÖHN.

Heisaburo Kondo, Niichiro Kishi und Churo Araki, *Über die Konstitution des Matrins*. II. (I. vgl. KONDO u. SATO, Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 474. 1; C. 1921. III. 1427.) Bei Behandlung von Matrin mit Na und Amylalkohol entstand *Desoxymatrin*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2)_n$ , farblose kurze Prismen, F. 162°, ll. in PAe. u. Ä., wl. in Aceton, unl. in W., gelbes, amorphes *Au-Salz*, das bei Umkrystallisieren Au ausscheidet, orangegelbes, in Blättchen vom Zersetzungspunkt 284° krystallisierendes *Pt-Salz* u. ein *Dijodmethylat* in Nadeln von F. 178° liefernd, neben einer amorphen *gelben Base*, Zus. ca.  $(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2)_n\text{O}$ , ll. in Aceton u. Ä. Erhitzen des Desoxymatrins mit HJ und rotem P wie auch katalytische Red. lieferte *Bismatridin*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2)_n$ , lange Nadeln, F. 160°, zwl. in Ä., neben einer wahrscheinlich isomeren Base vom F. 75—76°, aus der amorphen Base entsteht mit HJ und P eine *ölige Base* von charakteristischem Geruch ähnlich der früher (l. c.) erhaltenen fl. Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  (die l. c. angegebene Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$  ist zu berichtigen; d. Ref.) (Journ. Pharm. Soc. Japan 1921. Nr. 478. 1—2. Dezember.)

SPIEGEL.

## E. Biochemie.

Milton T. Hanke und Karl K. Koessler, *Studien über proteinogene Amine*. XII. *Die Entstehung von Histamin und anderen Imidazolen aus Histidin durch die Einwirkung von Mikroorganismen*. (XI. vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 579; C. 1921. I. 105.) Es wurde das Verh. einer größeren Zahl Mikroorganismen verfolgt in einem fl. Medium, bestehend aus 0,2 mg Histidindichlorid, 0,2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,1 g  $\text{KNO}_3$ , 0,4 g  $\text{KB}_2\text{PO}_4$ , 0,8 g  $\text{NaCl}$ , 0,02 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,4 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0,01 g  $\text{CaCl}_2$ , u. 4 ccm Glycerin, in W. zum Gesamtvolumen von 200 ccm gel. Von 29 Stämmen von *Colibacillen* vermochten darin 6 Histidin in Histamin zu verwandeln, 5 erzeugten daraus eine alkalibeständige karboxylierte Triaminverb., vielleicht  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; mit keinem der anderen Stämme ergab sich ein quantitativer Beweis für die B. einer solchen Verb., bei den meisten aber fanden sich Erscheinungen, die die Annahme eines derartigen Zwischenprod. bei der Zers. des Histidins nahelegen. — *Imidazolessig-, propion-, milch- oder acrylsäure* (nach der benutzten Methode nicht sicher zu unterscheiden) wurden gebildet durch Stämme von *Bac. paratyphosus* A, *Bac. dysenteriae* FLEXNER, MORGAN u. SHIGA, *Bac. faecalis* alkaligenes I, *Bac. mucosus capsulatus* und *Bac. tuberculosis*. — Zusatz von Leucin zum obigen Nährboden erleichtert das Wachstum aller untersuchten Mikroorganismen und verstärkt eine auch sonst vorhandene B. von Histamin, führt aber nicht zur B. von Histamin, wo dieses nicht auch ohne ihn gebildet wird. Zusatz von Alanin, Leucin, Arginin Glycin oder Pepton vermehrt Wachstum und Histaminausbeute beim *Colibacillus*, solcher von Glutaminsäure oder Tryptophan steigert zwar auch das Wachstum, vermindert aber das gebildete Histamin. Cystin ist für das Wachstum des *Colibacillus* ungünstig und reduziert die Histaminb. nahezu auf 0; dies wird mit der Etw. von  $\text{H}_2\text{S}$  in den ersten Tagen der Züchtung in solchem Nährboden in Zusammenhang gebracht. Tyrosin scheint auf die B. von Histamin ohne Einfluß. (Journ. Biol. Chem. 50. 131—91. Januar 1922. [21/10. 1921.] Chicago, Univ. of Chicago.)

SPIEGEL.

**Milton T. Hanke und Karl K. Koessler**, *Studien über proteinogene Amine*. XIII. *Über die elektronische Erklärung gewisser biochemischer Phänomene*. (XII. vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 131; vorst. Ref.) Elektronenformeln werden benutzt, um die Carboxylasewrkg. gewisser Mikroorganismen, besonders der Hefen und die  $\beta$ -Oxydation der Fettsäuren im tierischen Organismus zu deuten. Daß solche Elektronenformeln biologisch wichtigen Prodd. zukommen, suchen Vf. an einer Reihe von Beispielen zu erweisen, und zwar an *Propiolsäure*, *Allylen*, *Tetrolsäure*, *Acetylcendicarbonsäure*, *Acrylsäure*, *Zimtsäure*, *Crotonsäure*,  $\beta$ -Oxy- und  $\beta$ -Halogenbuttersäuren, *Glykolsäure*, *Malonsäure*, *Tartronsäure*, *Mesoxalsäure*, *Milchsäure*,  $\beta$ -Oxypropionsäure, *Brentraubensäure*, *Äpfelsäure*, *Oxalessigsäure*, *Weinsäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Phenylpropionsäure*; *Propylen*, *Allylalkohol*, *Allylchlorid*, *Acrolein*. (Journ. Biol. Chem. 50. 193—233. Januar 1922. [21/10. 1921.] Chicago, Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

**Friedl Weber**, *Zentrifugierungsversuche mit ätherisierten Spirogyren*. Werden ätherisierte Spirogyren starker Zentrifugierung unterworfen, so erweist sich die Verlagerungsfähigkeit des Chromatophors verändert gegenüber derjenigen bei nicht ätherisierten Spirogyren. In W., das 1—2 Vol.-% Ä. enthält, erfolgt diese Verlagerung leichter, in solchem höherer Konz. (ca. 3 Vol.-% Ä.) schwerer als in ätherfreiem W. Diese Veränderung der Verlagerungsfähigkeit beruht höchstwahrscheinlich auf einer Veränderung der Viscosität des lebenden Cytoplasmas. Sie wird also durch schwache Ätherdosen erniedrigt, durch stärkere dagegen erhöht. Beide Wrkgg. des Narkoticums sind reversibel. Diese Beeinflussung der Plasmaviscosität bei Spirogyra steht in Übereinstimmung mit den Befunden HEILBRONNS an höheren Pflanzen und an Seeigelleiern. Ob der Zustand des Plasmas, in dem die Herabsetzung seiner Viscosität erfolgt, dem Erregungs- oder Lähmungsstadium entspricht, kann nur in bezug auf die Zellfunktion entschieden werden, die als Maß des Narkosegrades betrachtet wird. Für die Funktion der Protoplasmaströmung scheint es sich dabei um das Erregungsstadium, für die der Zellteilung um den Lähmungszustand zu handeln. (Biochem. Ztschr. 126. 21—32. 27/12. [11/10.] 1921. Graz, Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) ORLE.

## I. Pflanzenchemie.

**Erich Correns**, *Zur Kenntnis der Pektinstoffe des Flachses*. Alle mit Sicherheit festgestellten Pektinbausteine lassen sich bei den Pektinstoffen des Flachses, sowohl der Pflanze als der isolierten Bastfasern wiederfinden. Sie enthalten als wesentlichen Bestandteil Hexosegruppen mit Galaktose u. einer d-Galakturonsäure und eine leicht abspaltbare Arabangruppe, zu deren Verband neben Arabinose eine Methylpentose gehört. Die Zugehörigkeit der Methylpentose zur Arabangruppe scheint nach bestätigenden Verss. bei Radix Gentianae allgemein bei den Pektinstoffen der Fall zu sein. Auch die Rechtsdrehung des polarisierten Lichtes von Flachspektinlsgg. und die noch stärker in diesem Sinne auftretende Drehung nach Entfernung der Arabangruppe konnte gezeigt werden. Der  $\text{OCH}_3$ -Gehalt zeigte Schwankungen, blieb aber bei gleicher Behandlung und gleichem Ausgangsmaterial innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Der Unterschied der verschiedenen Flachspektine ist in dem Pflanzenteil, aus dem sie stammen, zu suchen. Es ist nicht zugänglich, von vornherein nach Best. des  $\text{OCH}_3$ -Gehaltes eines Pflanzenteils durch die Annahme, daß 10%  $\text{OCH}_3$  in den Pektinstoffen vorhanden sind, auf den Pektin- gehalt überhaupt zu schließen. (Faserforschung 1. 229—40. 1921. Sorau.) SÜVEEN.

**L. Raybaud**, *Über das Gummi von Entada sudanica*. Es besteht zu 90% aus in W. l. Gummi, ca. 10% sind Traganthgummi, in dem sich ein FEHLING'sche Lsg. reduzierender Zucker befindet. Das Prod. zeigt die charakteristischen Gummirkk. (C. r. soc. de biologie 85. 933—35. 19/11. [15/11.\*] 1921. Marseille.) SCHMIDT.



Carl Neuberg und Heinz Ohle, *Über einen Schwefelgehalt des Agars*. Agar enthält keine  $\text{SO}_4$ -Ionen, nach Kochen mit  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  wird aber mit  $\text{BaCl}_2$  nachweisbarer S abgespalten. Ein wesentlicher Teil ist als Ätherschwefelsäure gebunden und geht bei der trockenen Dest. von Agar ins Destillat über. Vielleicht ist S aber noch in anderer Form vorhanden; denn der gleiche Agar ergab bei der Hydrolyse mit Br einen erheblich geringeren S-Gehalt als bei der Soda-Salpeterschmelze. Beim Sauerwerden von Agarnährböden könnte die abgespaltene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beteiligt sein. Wenn noch mehr hochmolekulare Zuckerarten Schwefelsäureester darstellen, so wäre hier eine wichtige Parallele zu den natürlichen Kohlenhydratphosphorsäureestern. (Biochem. Ztschr. 125. 311—13. 18/12. 1921. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therap.)

ARON.

Marcel Mirande, *Über die Gegenwart eines Alkaloids im Isopyrum fumarioides L. Untersuchung über seine mikrochemischen Reaktionen und über seine Lokalisation*. Die Ggw. eines Alkaloids in der genannten Isopyrumart, einer hauptsächlich in der Altaigegend wachsenden, im botanischen Garten zu Lautaret kultivierten Pflanze, wurde mikrochemisch nachgewiesen. Am reichlichsten findet es sich in den Stengeln, in der Wurzel in unregelmäßigen Streifen der Rinde und in den Markstrahlen, in den Blättern in der Epiderm und den Meristelen, in der Frucht vielleicht in kleiner Menge im Epikarp. Jodjodkalium gibt körnige kermesbraune Fällung, Pikrinsäure hellgelbe,  $\text{HgCl}_2$  weiße, dichte,  $\text{AuCl}_3$  fast sofort Nd. von Au, Quecksilberkaliumjodid dichten, gelben Nd., Wismutkaliumjodid dunkelbraunen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt keine Rk., ebensowenig  $\text{NH}_3$ , Na-Phosphorwolframat, Sulfo-cersäure, Na-Sulfomolybdat,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ , Na-Sulfoselenit. Gegen Ammoniummolybdat, Phosphorwolframsäure, Sulfovanadinsäure, Sulfitansäure verhält sich das Alkaloid wie dasjenige in Isopyrum thalictroides. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 316; C. 1919. III. 102). (C. r. soc. de biologie 86. 50—52. 7/1. 1922. [19/12.\* 1921.] Lyon.)

SPIEGEL.

K. G. Dernby, *Über einige extracellulär wirkende Bakterienproteasen*. Tuberkelbacillen, Pneumokokken, Streptokokken, gewisse Staphylokokken (albus, aureus und neofomans) und Tetanusbacillen erzeugten keine proteolytisch wirksamen Filtrate. Dagegen wurden äußerst akt. proteolytische Enzyme von folgenden Mikroorganismen erhalten: *B. subtilis*, *B. pyocyaneus*, *B. proteus*, *B. prodigiosus*, *B. sporogenes* und *B. histolyticus*. Die Bakterienfiltrate wirkten sowohl auf Gelatine, als auch auf WITTE-Pepton bei  $\text{pH}$  4—9. (Biochem. Ztschr. 126. 105—8. 27/12. [28/10.] 1921. Stockholm, Bakteriolog. Lab. d. Schwed. Staates.)

OHLE.

C. K. Francis und W. G. Friedemann, *Die Fette und Fettsäuren der Körnerhirsens*. Die Zus. der am besten bekannten Körnerhirsens (sorghums): Kafir (Durra) Foeterita und Milo ist folgende:

|               | W.    | Asche | Protein | Rohfaser | N-freier Extrakt | Ä.-Extrakt (Fett) |
|---------------|-------|-------|---------|----------|------------------|-------------------|
| Kafir . . .   | 10,57 | 1,13  | 13,88   | 1,84     | 70,02            | 2,56              |
| Foeterita . . | 10,67 | 1,31  | 14,00   | 2,04     | 69,61            | 2,37              |
| Milo . . . .  | 10,42 | 1,37  | 14,38   | 2,10     | 69,43            | 2,30              |

In den Ä-Extrakten sind 6 Fettsäuren enthalten: Ölsäure, Linolsäure, Stearin-Palmitin-, Butter- und Ameisensäure, deren Mengeverhältnisse der angegebenen Reihenfolge entsprechen. Spuren höherer gesätt. Fettsäuren als Stearinsäure sind im Durra und Foeterita enthalten. (Bull. of the Agric. Exper. Stat., Oklahoma 117. 1—14. Oktober 1917. Stillwater, Oklahoma. Sep. v. Vf.)

BERJU.

## 2. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Heinrich Lüers und Wilhelm Wasmund, *Über die Wirkungsweise der Amylase*. Das Studium des Systems Stärke-Amylase wird im Vergleich zu anderen Fermentrkk. beträchtlich erschwert einerseits dadurch, daß unsere Kenntnis von

der Zus. der Stärke und von dem Verlauf ihres Abbaus noch recht lückenhaft ist, andererseits durch den Umstand, daß die Einheitlichkeit des Fermentes bzw. seiner Funktionen noch nicht einwandfrei feststeht. Hinzu kommt noch, daß die Stärke nicht in Form einer echten Lsg., sondern in kolloidalem Zustande zur Anwendung kommt. In der Einleitung werden diese Faktoren an Hand der bisherigen Literatur ausführlich besprochen. — Ihre Ergebnisse fassen die Vff. in folgenden Punkten zusammen: 1. Substratkonz.: Von einer Stärkekonz. von 0,75–6% herrscht umgekehrte Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit und Substratkonz., sofern man die Anfangswerte der Geschwindigkeitskonstanten  $K$  in Rechnung zieht. Bis zu einer Stärkekonz. von 0,75% steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Substratkonz. Der Vorgang läßt sich mit hinreichender Genauigkeit durch die

Gleichung  $v = \frac{[S]}{[S] + k}$  beschreiben, die von L. MICHAELIS und M. MENTEN

(Biochem. Ztschr. 49. 333; C. 1913. I. 1614) für die Saccharasewrkg. auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes abgeleitet ist und eine molekulare Vereinigung von Substrat und Ferment zur Voraussetzung hat. — 2. Fermentkonz.: Beim Optimum der  $[H]$ , einer Temp. von 20° und  $K$ -Werten zwischen 0,002 und 0,04 besteht zwischen der Amylasekonz. und der Reaktionsgeschwindigkeit mit großer Annäherung direkte Proportionalität. — 3. Verdünnung bei gleicher relativer Fermentsubstratkonz.: In sehr konz. und in sehr verd. Lsgg. fällt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, bei mittlerer Konz. weist sie ein Maximum auf. Die Ursache dieser Erscheinung wird außer in einer Beeinflussung des osmotischen Zustandes und Veränderung der „Hydratation“ von Ferment- und Substratteilchen auch in kolloidchemischen Gründen erblickt. — 4. Temp.: Aus den  $K$ -Mittelwerten berechnet

sich nach der V. HENRICHschen Gleichung  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a + sx}{a - x}$  für den Temperatur-

koeffizienten  $\frac{k_{20}}{k_{20}}$  1,96, für  $\frac{k_{40}}{k_{20}}$  1,65 und für  $\frac{k_{50}}{k_{40}}$  1,43. Die ARRHENIUSsche Kon-

stante  $A$  wurde nach der Gleichung  $\ln \frac{k_1}{k_2} = A \frac{T_1 - T_2}{2(T_1 \cdot T_2)}$  berechnet und hatte

für 20–30° den Wert 12126, für 30–40° 9668 und für 40–50° 7326. — 5. Hemmung durch die Spaltprodd.: *Maltose* und *Achroodextrin* üben bereits in niedriger Konz. eine quantitativ einwandfrei feststellbare Hemmung auf den diastatischen Stärkeabbau aus. Die unter der Annahme der Bindung des Fermentes an die Spaltprodd. auf Grund des Massenwirkungsgesetzes von L. MICHAELIS u. M. MENTEN

(l. c.) für die Saccharasewrkg. abgeleitete Beziehung  $k_1 = \frac{P \cdot k}{(S + k) \left( \frac{v_0}{v_1} - 1 \right)}$

läßt sich auch auf die Hemmung des Stärkeabbaus durch Maltose oder Achroodextrin anwenden, führt allerdings zu keinen rationellen Werten, da für das Mol.-Gew. der Stärke bzw. des Achroodextrins willkürliche Werte angenommen werden müssen. Neben der Hemmung des Abbaus durch die Spaltprodd. ist noch mit einer solchen aus konstitutionschemischen Gründen (schwere Angreifbarkeit gewisser Dextrine durch Amylase) zu rechnen. — 6. Die Beschaffenheit des Substrates: Sowohl der physikalische wie der chemische Zustand des Substrates (l. Stärke, dieselbe unter Druck erhitzt, *Malfitanostärke*, retrogradierte Stärke, Stärkekleister, Erythroextrin II $\alpha$ ) üben auf die Größe des Umsatzes, bei Stärkekleister anscheinend auch auf die Kinetik des Abbaus einen deutlichen Einfluß aus. — 7. Eine Änderung der optimalen  $[H]$  verändert wohl die Größe der Konstanten, übt aber auf deren charakteristischen Gang keinen Einfluß aus. — 8. Charakterisierung der Amylasepräparate: Zu diesem Zwecke wird die Gleichung H. VON

EULERS  $F_s = \frac{k \cdot g_{\text{Stärke}}}{g_{\text{Ferment}}}$  benützt. Die MERCKSCHE Amylase hatte ein  $F_s = 0,787$ ,

ein gereinigtes Präparat ein  $F_s = 4,298$ . — 9. Temperaturinaktivierung der Amylase in Lsg.: Für eine 1%ig. Amylaselsg., die bei optimaler  $[H^+]$  7 Minuten auf 60° erhitzt wurde, berechnet sich nach der Gleichung  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{k_2}{k_1}$  der Wert 0,1540, für 63° der Wert 0,2724. Daraus resultiert für  $A$  42540, entsprechend  $\frac{k_{70}}{k_{60}} = 6,44$ . Beim Optimum der  $[H^+]$  in bezug auf die fermentative

Hydrolyse der Stärke ist das Ferment gegen Thermoinaktivierung am beständigsten, zu beiden Seiten jenseits dieser  $[H^+]$  wird es bei gleicher Temp. wesentlich rascher zerstört. Die gereinigte Amylase ist gegen Hitzeinaktivierung widerstandsfähiger als die ungereinigte. Der zeitliche Verlauf der Hitzeinaktivierung folgt nicht dem monomolekularen Reaktionstypus, die Konstanten fallen steil ab; die bimolekularen Konstanten befriedigen bereits besser, ebenso die SCHÜTZSCHE Regel, während die empirische Gesetzmäßigkeit  $x = kt^n$  ( $x$  zerstörte Fermentmenge) in recht befriedigender Weise die experimentellen Befunde beschreibt. Für die Inaktivierung der gereinigten Amylase trifft die SCHÜTZSCHE Regel in befriedigender Weise zu.

— 10. Reaktionskinetik des diastatischen Stärkeabbaues: Unabhängig von der Fermentsubstratkonz. (diastatische Beladung), von den Eigenschaften des Substrates, der Konz. der Spaltprodd. und in den untersuchten Grenzen der  $[H^+]$  findet sich in sämtlichen Verss. der gleiche charakteristische Gang der Reaktionskonstanten 1. Ordnung wieder. Die Konstanten steigen zuerst an und beginnen nach einem Umsatz von ca. 80% wieder zu fallen. Bis zu einem Umsatz von ca. 40% besteht zwischen Umsatz ( $x$ ) und Zeit ( $t$ ) direkte Proportionalität ( $\frac{x}{t} = \text{konst.}$ ). Auch

für ein späteres Stadium der Rk. ist das monomolekulare Gesetz nicht erfüllt. Bei gereinigter Amylase führt die aus der Autokatalyse abgeleitete Gleichung von

V. HENRI  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a - \varepsilon x}{a - x}$  für  $\varepsilon = 1,4$  zu einer befriedigenden Konstanz der  $k_1$ -Werte, sofern man sich auf einen Umsatz von ca. 80% beschränkt. Das gleiche gilt für die von A. FODOR auf Grund des Adsorptionsgesetzes abgeleitete Gleichung

$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$ , wobei der Wert  $n = 4$  die besten Resultate liefert. (Fermentforschung 5. 169–235. 15/1. 1922. [22/8. 1921.] München, Univ. und deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie.)

OHLE.

E. C. C. Baly, *Photosynthese und die Funktionen der Pigmente in der lebenden Pflanze*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 1025; C. 1921. III. 1116.) Wird Formaldehyd durch Einw. sehr kurzwelligen Lichtes auf  $H_2CO_3$  gebildet, so entsteht er in akt. Form und polymerisiert sich sofort zu Zuckern. Die Pflanze kann unter dem Einfluß des Lichtes Zucker synthetisch bilden, wenn die Konz. des  $CO_2$  sehr gering ist. In der ersten Stufe bildet sich zusammen mit dem Formaldehyd  $O_2$ , der in der lebenden Pflanze quantitativ als solcher entwickelt wird. Nach WILLSTÄTTER besteht das Chlorophyll aus einer Gleichgewichtsmischung von Chlorophyll A und B. Chlorophyll B enthält 1 Atom O mehr als Chlorophyll A. Das Gleichgewicht wird nicht wesentlich gestört, wenn Photoassimilation von  $CO_2$  erfolgt. Das beweist nicht, daß der bei der Photosynthese von Formaldehyd entstehende  $O_2$  nicht von Chlorophyll A absorbiert wird unter B. von Chlorophyll B, denn WILLSTÄTTER hat nachgewiesen, daß, wenn man das ganze Blatt betrachtet, der  $O_2$  so schnell veratmet wird, wie die  $CO_2$  absorbiert wird. Chlorophyll ist im

Blatt in großem Überschuß enthalten über die Menge, die theoretisch zur Assimilierung der  $\text{CO}_2$  erforderlich ist. Neben dem Chlorophyll finden sich nun im Blatt 2 andere Pigmente, der KW-stoff Carotin und das Xanthophyll, die sich  $\text{O}_2$  gegenüber verhalten wie Chlorophyll A und B. Zwischen beiden besteht im Dunkeln Gleichgewicht, es verschiebt sich nach der Seite des Xanthophylls bei der Photoassimilation. Man kann annehmen, daß das Gleichgewicht zwischen Chlorophyll A und B durch Carotin aufrecht erhalten wird. Alle 4 Pigmente befinden sich daher im Gleichgewicht. Tritt Photoassimilation ein, so wird der in Freiheit gesetzte  $\text{O}_2$  zunächst Chlorophyll A in B verwandeln, dieses wird durch Carotin wieder in Chlorophyll A zurückverwandelt, welches seinerseits in Xanthophyll übergeht. Es muß also eine Zunahme in dem Verhältnis Xanthophyll zu Carotin eintreten, was tatsächlich der Fall ist. Bei der Herst. des n. Gleichgewichts zwischen Carotin und Xanthophyll entwickelt sich  $\text{O}_2$ , die dazu erforderliche Energie wird durch das Licht oder Capillarität oder beides geliefert. (Journ. Soc. Dyers Colourists 38. 4—8. Jan. Liverpool, Univ.) SÜVERN.

Helen Bodmer, *Die Reservestoffe bei einigen anemophilen Pollenarten*. Die Umwandlung der Stärke in Fett verläuft bei Fraxinus im wasserhaltigen Pollenkorn (innerhalb der Anthere) viel schneller als nachher im lufttrockenen Pollen. Im dampfgesätt. Raum keimt der stärkehaltige Pollen ebensogut wie der stärkefreie. Bei hungernden Inluoreszenzen von *Plantago lanceolata* stäuben die Antheren frisch geöffneter Blüten nach einem Tag „Fettpollen“, bei *Rumex sutatus*, *Carex montana* und *Schoenoplectus lacustris* nach 2—3 Tagen. Bei längerem Hungern entlassen die Antheren den Pollen in noch reserveärmerem Stadium mit großen Vakuolen. Der Wassergehalt lufttrockener Pollenkörner ist äußerst gering. Bei einer Anzahl anemophiler Arten entwickelt der lufttrockene Pollen Saugkräfte, die einem osmotischen Wert von 3—4 GMNaCl entsprechen. (Vrtljschr. d. naturf. Ges. in Zürich 66. 339—46. 31/12. [27/8.] 1921. Pflanzenphysiolog. Inst. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.) BERJU.

B. E. Kremers, *Die Biogenese von Pfefferminzöl*. In redestillierten Ölen von amerikanischer Pfefferminze, die als eine Kreuzung von *Mentha aquatica* L. und *M. spicata* Hudson aufgefaßt wird, und von der japanischen *M. piperita*, die in der Versuchsstation aufgezogen waren, wurden überraschende Befunde gemacht. Dasjenige der japanischen Art bestand fast völlig aus *Pulegon*, dasjenige der amerikanischen enthielt zwar hauptsächlich *Menthon* und *Menthol*, außerdem aber auch *1-Methylcyklohexanon-3* und im wss. Destillat *Aceton* (die beiden letzten sind Spaltprodd. des Acetons). Vf. knüpft daran Erörterungen über Vererbbarkeit und über die mögliche B. der verschiedenen Prodd. aus Aceton und Acetaldehyd über Citral, dessen verschiedenartige Red. zu Citronellal bezw. Geraniol zwei verschiedene Reihen cyklicher Prodd. bedingen könnte. (Journ. Biol. Chem. 50. 31—34. Januar 1922. [25/10. 1921.] Madison, Wisconsin Pharmaceut. Exp. Station.) SPIEGEL.

E. Petry, *Über die für die Röntgenempfindlichkeit pflanzlicher Objekte maßgebenden Bedingungen*. Bericht über Unterss., welche die von anderen Autoren gemachte Beobachtung, daß ruhende Samen gegen das Vielfache der für Keimlinge der gleichen Art wirksamen Dosis Röntgenstrahlen resistent sind, erklären sollten. Es wurde festgestellt, daß zwischen der Empfindlichkeit eines Substrats gegenüber Röntgenstrahlen und seinem Quellungsgrad enge Beziehungen bestehen. Ferner spielt die chemische Zus. des Substrates eine erhebliche Rolle. Im allgemeinen sind nur konstitutionell chemische und nicht funktionelle Faktoren für die Empfindlichkeit maßgebend. (Wien. klin. Wchschr. 35. 27. 12/1. Graz, Landeskrankenh.) BO.

William H. Chambers, *Studien zur Physiologie der Pilze*. XI. *Bakterienhemmung durch Stoffwechselprodukte*. Wachstum und Absterben des *B. coli* in der

benutzten Nährbrühe zeigte sich abhängig von deren  $[H^+]$ , die durch die Zus. des Nährbodens, besonders durch die Menge der vorhandenen gärfähigen Kohlenhydrate bestimmt wird. Hemmender Einfluß eines anderen Faktors auf die Höchstzahl der Bakterien in 1 cem konnte in Kulturen, deren  $[H^+]$  kontrolliert war, nicht beobachtet werden, besonders kein Stoffwechselprod. von der Natur eines „Autotoxins“. (Ann. of the Missouri Botan. Garden 7. 249—89, 1920; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 132. Ref. DÖRRIES.) SPIEGEL.

J. Bordet und M. Ciuca, *Über die Virustheorie bei der übertragbaren Mikrobelyse und die Bedingungen für die Regeneration des wirksamen Prinzips*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1095; C. 1922. I. 418.) Eine lytische Lsg., die bis an die äußerste Grenze der Wirksamkeit verd. ist, wird wieder stark aktiv, wenn man sie mit wenig Colibakterien beimpft, nicht aber, wenn sie unbeimpft oder mit einer großen Menge der Bakterien beimpft ist. Vf. sehen dies als ferneren Beweis an, daß das lytische Prinzip kein lebendes Virus ist, sondern aus den angegriffenen Bakterien selbst gebildet wird. Das bei geeigneter Mikrobenmenge so reaktivierte Prinzip verhält sich übrigens bei weiterer Reihenzüchtung, als ob es qualitativ schwächer wirksam sei als das in üblicher Weise fortgezüchtete. (C. r. soc. de biologie 86. 295—97. 4/2. [28/1.\*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Heinrich Zikes, *Die Sporenbildung bei Hefen*. Ein ausführliches Sammelreferat. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 50. 3—8. 7/1.) RAMMSTEDT.

K. Titze und H. Lindner, *Über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in makroskopisch unveränderten Kuheutern und im Blute tuberkulöser Tiere*. Bei tuberkulösen Rindern wurden virulente Tuberkelbacillen im Blute durch Verimpfung desselben auf Meerschweinchen nur verhältnismäßig selten aufgefunden. Dagegen fanden sich Tuberkelbacillen bei tuberkulösen Rindern ziemlich häufig auch im makroskopisch unverdächtig erscheinenden Euter, wenn die Ausbreitung der Tuberkulose auf dem Wege des großen Blutkreislaufes stattgefunden hatte. (Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 32. 109—13. 1/2. Reichsgesundheitsamt.) BORINSKI.

Joseph Hohn, *Der Einfluß des Nährbodens auf die Agglutinabilität des Typhusbacillus*. Die Agglutinabilität des Typhusbacillus ist unter Voraussetzung eines hochwertigen Serums in weitestem Maße abhängig vom Nährboden. Agglutinationsbefördernd wirkt der Zusatz verschiedener Zuckerarten wie Galaktose, Mannit, Maltose, ferner Glycerin, Die Agglutinabilität ist keine dem Typhusbacillus eigentümliche und primär vorhandene Eigenschaft. Sie wird erst erworben durch den Abbau bestimmter Substanzen aus dem Nährboden. Die Inagglutinabilität des Typhusbacillus beruht auf der Unfähigkeit des Stammes, aus dem vorhandenen Nährmaterial solche Substanzen abzubauen, die seine Flockbarkeit bewirken. Zur Züchtung gut agglutinierender Typhusstämmen wird 1%ig. Galaktoseagar empfohlen sowohl zur Verwendung bei der GRUBER-WIDALSchen Rk. als auch zur Herst. von Abschwemmungen als Typhusdiagnosticum. (Münch. med. Wchschr. 69. 7—10. 6/1. Essen. Bakteriolog. Labor. d. Vereins z. Bekämpfung der Volkskrankh. i. Ruhrkohlengebiet.) BORINSKI.

W. Grimmer und L. Prinz, *Zur Mykologie des Tilsiter Käses*. Zweck der Arbeit war die Verfolgung der Mikroflora des Tilsiter Käses im Verlaufe der Reifung; es wurden fünf Käse, die derselben Käsung entstammten, immer nach Ablauf je eines Monats verarbeitet. Die Unters. erfolgte in der Art, daß aseptisch entnommene Teile der Rinde und des Innern mit sterilem W. verrieben und in Molken- gelatine und Molkenagar ausgesät wurden; es wurden nur die aerob wachsenden Arten berücksichtigt. Das Ergebnis ist, daß die anfangs bei weitem vorherrschenden Diplo- und Streptokokken immer mehr zurücktreten und sich nach 5 Monaten nur noch vereinzelt zeigen. An ihre Stelle treten sporenlose u. sporenbildende Bakterien.

Die Zahl ersterer nimmt bis gegen Ende des zweiten Monats stark zu, darauf stark ab; nach 5 Monaten sind sie aus dem Käse völlig verschwunden. Die sporenbildenden Bakterien nebmen mit der Dauer der Reifung ständig zu und haben nach 5 Monaten die vorherrschende Stellung erlangt. Daneben werden in allen Reifestufen noch Mikrokokken und in sehr geringer Menge eine rote Hefe gefunden. Die Rindenflora entspricht im wesentlichen der Flora des Innern; bemerkenswert ist in jener noch das *V. eines* Kapselstreptokokkus. Unter den gefundenen Mikrokokken wurden festgestellt *Micrococcus pyogenes* ROSENBACH u. *M. lactis acidi* MARMANN, *M. aurantiacus*, *M. bicolor*, eine gelbe Sarcine, ferner Streptokokken der Gruppen *Str. lacticus* und *Str. lactis innocuus*. Die sporenlosen Stäbchen gehörten zur Gruppe der Milchsäurelangstäbchen. Die sporenbildenden Stäbchen zerfielen in proteolytische und nicht proteolytische; diese fanden sich nur in dem 5 Monate alten Käse und waren entweder *Bac. sphaericus* NEIDE selbst oder ein naher Verwandter dieses. Die sporenbildenden Proteolyten, die sich in geringer Menge schon im Bruche, sehr reichlich in dem einen Monat alten Käse vorfanden und vom zweiten Monate an die herrschende Stellung einnehmen, sind in der Hauptsache *Bac. mesentericus vulgatus* als diesem sehr nahe stehende Organismen. In erheblichem Maße als Reifungserreger kommen die säureabbildenden Mikrokokken des Typus *Micrococcus pyogenes* ROSENBACH in Frage, indes scheint ihre Bedeutung in erster Linie auf dem Gebiete der Milchsäuregärung und der Geschmacks- und Aromabildung zu liegen, denn hinsichtlich der proteolytischen Wrkg. steht *Bac. mesentericus* während der letzten Monate zweifellos im Vordergrund. (Forsch. auf d. Geb. d. Milchwirtsch. u. d. Molkereiwes. 1. 377—86. Dez. 1921. Königsberg, Vers.-Molkerei des Landw. Inst. u. der Vers. Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

### 3. Tierchemie.

**Theodor Merl**, *Der Bienenkörper als Ameisensäureträger*. In Ergänzung der früheren Arbeit (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 733; C. 1914. II. 264) wurden in gleicher Weise, wie früher (l. c.) angegeben, im Sommer während der Tracht 500 Stück der *Apis mellifica* auf *Ameisensäure* geprüft; diese Säure konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Somit ist erwiesen, daß die Bienen keine Ameisensäure erzeugen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 42. 250 bis 251. 15/11. [29/9.] 1921. München, Staatl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

**Andre Pratje**, *Makrochemische, quantitative Bestimmung des Fettes und Cholesterins, sowie ihrer Kennzahlen bei Noctiluca miliaris Sur.* Das mit Ä. extrahierte „Gesamtfett“ (12%) enthält neben Neutralfetten freie Fettsäuren, Cholesterinester, Cholesterin, Phosphatide usw. SZ. 75,67, EZ. 187, VZ. 262, Unverseifbares 34,4%, davon 24,3% Cholesterin, Jodzahl (HÜBL) ca. 15—33. Der Extraktionsrückstand gab an A. noch Phosphatide ab. (Biol. Zentralbl. 41. 433—46. 1921. Helgoland, Biol. Anstalt. Breslau, Zool. Inst. der Univ.; Ber. ges. Physiol. 10. 347. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

**H. Kreis**, *Über die Zusammensetzung der fettartigen Substanz aus einer Dermoidgeschwulst*. Eine gelegentlich einer Dermoidoperation des Ovariums per Rectum entleerte fettartige Substanz war nach Aussehen und Konsistenz von gleicher Beschaffenheit wie eine früher (Schweiz. Apoth.-Ztg. 56. 81; C. 1918. II. 197) untersuchte Probe eines Cystenfettes; es war F. 34°, Säuregrad 0,2, Refraktion bei 40° 53,1, Jodzahl 99,5, VZ. 146,7 REICHERT-MEISSL-Zahl 3,6, POLENSKE-Zahl 1,5, Glycerin vorhanden, Unverseifbares 30,6%. Der F. der nichtflüchtigen festen Fettsäuren betrug 77°; ob Arachinsäure vorliegt, ist jedoch fraglich, da die Krystallisationen pulverig waren. Die unverseifbaren Bestandteile setzen sich zu ca. 27% aus Cholesterin und zu ca. 73% aus Nichtsterin zusammen, dessen Jodzahl 212,

Acetyl-VZ. 99.5 war; es sind also sicher auch höhere Alkohole vorhanden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 59. 629—30. 24/11. 1921. Basel.)  
MANZ.

Tadaashi Kodzuka, *Über den Farbstoff des Seeohrs*. (Vorläufige Mitteilung. *Haliotis gigantea* Gm. — Blaues Pulver, ll. in A.; dichroitisch (auffallend grün, durchfallend violett); weniger l. in verd. Säuren, unl. in Ä., Amylalkohol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Aus Lsg. durch Pb- u. Cu-Salze gefällt. In A. Absorptionsband bei D—E auch in starker Verdünnung. Schon durch wenig Alkali Umschlag in Violett, gleichgefärbter Nd. Enthält Pyrrole. 45.03% C; 6.92% H; 11.85% N. — Mit 2—3%ig. HCl ausziehen (zuerst Ca gel.), HCl 2—3-mal nach Dekantieren erneuert; mehrfaches Engen bei Unterdruck, Fälln. mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mit A. entsalzt, endlich mit Ä. gefällt. Rein aus A. (*Tôhoku Journ. of exp. med.* 2. 287—89. 1921. Sendai- Univ.)  
WOLFF.\*\*

Angelo Belussi, *Über die Diastasen des Blutes und anderer tierischer Gewebe bei der Fäulnis*. I. Beim Faulen des Blutes verschwinden die Diastasen allmählich ganz; Zusatz von Toluol verhindert dies, derjenige von Phenol schwächt oder zerstört die diastatische Wrkg. in frischem und in altem Blute. (*Zacchia* 1. 31—47. 1921. Rom, Univ., *Ist. di med. leg.*; *Ber. ges. Physiol.* 11. 80. Ref. LAQUER.) SP.

Joseph Hall Bodine, *Einige den Katalasegehalt von Organismen beeinflussende Faktoren*. Der Katalasegehalt von Insekten nimmt mit zunehmendem Alter und Körpergewicht ab. Bei n. Tieren gehen  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung und der Katalasegehalt parallel, während im Winterschlaf jene abnimmt ohne eine entsprechende Veränderung des Katalasegehaltes. Hunger vermindert die Menge der Katalase. (*Journ. of exp. zool.* 34. 143—48. 1921. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania; *Ber. ges. Physiol.* 11. 125. Ref. JACOBY.)  
SPIEGEL.

E. Fauré-Fremiet, *Die Zusammensetzung des Eies von Sabellaria alveolata* L. Das Ei von S a., einer polychäten Meeresannelide, enthält außer den Kernbestandteilen im Plasma zwei körnige Substanzen, von denen die eine von lipoider Natur, die andere, leicht sauer reagierend, eine Art Dotter ist. Durch Zentrifugierung der aufgelösten Eier kann man beide Substanzen trennen. Ein in geeigneter Weise hergestellter Ätherextrakt der lipoiden Substanz enthält P. Ein in wasserfreiem Ä. unl. Teil löst sich in W. mit Opaleszenz, wird durch Ansäuerung getrübt und gibt dann an Ä. Fettsäuren ab. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 173. 1023—26. 21/11. 1921.)  
RAWITZ.

#### 4. Tierphysiologie.

E. Rothlin, *Natur und Entstehung diastatischer Fermente*. Erwiderung auf die Ausführungen von BIEDERMANN (*Münch. med. Wchschr.* 68. 1393; C. 1922. I. 290). (*Münch. med. Wchschr.* 69. 88—89. 20/1. Zürich.)  
BORINSKI.

Helmut Müller, *Bestehen Unterschiede in der Pepsinverdauung des Frosches und der Warmblüter?* Das Froschpepsin nimmt in seiner verdauenden Wrkg. ebenso wie das Pepsin der Warmblüter erst bis zu einer bestimmten Pepsinkonz. zu, darüber hinaus wieder ab. Auch der Einfluß verschiedener Temp. (Optimum bei 40°, völlige Zerstörung bei 75°) auf das Froschpepsin stimmt mit dem auf Warmblüterpepsine überein. (*PFLÜGERS Arch. d. Physiol.* 193. 214—24. 24/12. [22/8.] 1921. Königsberg, Physiol. Inst.)  
ARON.

C. A. Pökelharing, *Über die Bewegung von Pepsin in einer eiweißhaltigen oder eiweißfreien Gallerte von Agar-Agar*. Bei Verss. im Reagensglase zeigte sich deutlich, daß Pepsin sowohl in eiweißhaltigem wie -freiem Agar Agar emporsteigt, doch bei ersterem mit größerer Geschwindigkeit, auch bei saurer Rk. schneller als bei neutraler. Auch bei neutraler Rk. wird die Bewegung durch Eiweiß gefördert. An Eiweißstoffen wurden Fibrin, Globulin aus Blutserum und Edestin geprüft. Während

primäre Albumosen die Bewegung des Enzyms noch kräftig befördern, ist die Wrkg. der sekundären geringer, die der Aminosäuren 0. Hierfür wird folgende Erklärung gegeben: Anscheinend zieht das Eiweiß das Enzym an und gibt es nach erfolgtem Abbau seines Moleküls an andere Eiweißteilchen weiter; durch das Eiweiß wird also das Enzym angezogen, wodurch sich die Bewegungsbeschleunigung erklärt. — Eine *eiweißarme Agar-Agarlsg.* ließ sich durch 24-stdg. Erhitzen auf ca. 50° und Abfiltrieren durch Watte erhalten. Der N-Gehalt fiel dabei infolge der Eiweißkoagulation von 1,6 auf 0,39%, der Trockensubstanz. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 309—19. 19/1. 1922. [29/11.\* 1921.] GROSZFELD.

**Hans Schlossmann**, *Erfahrungen mit Buttermehlnahrung.* Mit einer etwas modifizierten Buttermehlnahrung wurden bei untergewichtigen und akut darmkranken Kindern gute Erfolge erzielt. (Münch. med. Wchschr. 69. 46—47. 13/1. Elberfeld, Provinzial-Hebammenlehranstalt.) BOBINSKI.

**H. A. Mattill**, *Der Nährwert der Milch unter besonderer Berücksichtigung von Wachstum und Fortpflanzungsfähigkeit der weißen Maus.* (Vgl. MATTILL u. CONKLIN, Journ. Biol. Chem. 44. 137; C. 1921. I. 101.) Bei einem Futter, das 93% Vollmilchpulver, 2% Salzmischung und 5% Hefe enthielt, wurde kürzlich die 4. Generation beobachtet; bei einem Futter aus 98% Milchpulver, 2% Salzmischung und 0,2% Fe-Citrat sind die neugeborenen Jungen klein und mager und sterben gewöhnlich am 3. oder 4. Tag. Kein besonderer Befund an den Jungen, am Muttertier fällt das niedere Gewicht auf. Worauf der günstige Einfluß der Hefe beruht, sollen weitere Unterss. feststellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 18. 242—43. 1921. Rochester, Univ.) KAPFHAMMER.\*\*

**R. R. Williams**, *Vitamine vom Standpunkt der Strukturchemie.* Das anti-neuritische Vitamin B ähnelt in seiner Löslichkeit, chemischen Rkk. und natürlichem V. sehr den Pyrimidinbasen. Untersucht wurde eine Reihe von synthetischen Prodd.; von diesen haben vielleicht  $\beta$ -Oxyppyridin (2 mg), 4-Phenylisocytosin (5 mg) und  $\beta$ -Methylpyridon (2 mg) gewisse physiologische Wrkgn. gezeigt, die als anti-neuritisch gedeutet werden können. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1107—8. Dezember [6—10/9.\*] 1921. New York, Western Electric Co.) ARON.

**Victor K. La Mer**, *Vitamine vom Standpunkt der physikalischen Chemie.* Die Löslichkeit allein, wie man anfangs glaubte, ist nicht absolut für die Vitamine charakteristisch; Vitamin A ist auch in W., das wasserlösliche B auch etwas in fetten Ölen l. Die Adsorption der Vitamine ist von der [H] abhängig, eine Trennung der verschiedenen Vitamine ist aber durch Adsorption nicht möglich. Ultrafiltrationsstudien zeigen eine teilweise Retention von Vitamin C, versprechen aber wenig Aussicht auf Erfolg. Eingehender bearbeitet ist die Zerstörbarkeit des antiskorbutischen Vitamins unter dem Einfluß der Hitze. Die Zerstörung ist von der Art einer chemischen Rk., in der die Geschwindigkeit mit zunehmender Temp. ansteigt. Für die

Temp. 60, 80, 100° wurde die empirische Gleichung  $X = K \cdot \sqrt{t}$  gefunden, in der X den Prozentsatz des zerstörten Vitamins, t die Zeit in Stdn. und K eine Konstante bedeutet, die 0,26, 0,39 und 0,49 für 60, 80 und 100° beträgt. Der Temp.-Koeffizient liegt weit unter denen gewöhnlicher chemischer Rkk. Wird die [H] herabgesetzt, so wächst die Geschwindigkeit der Zerstörung unter dem Einfluß der Hitze, und, bei alkal. Rk. aufbewahrt, kann das Vitamin schon bei 10° zerstört werden. Durch Zusatz reduzierender und oxydierender Stoffe kann die Wrkg. der Wärme ebenfalls sehr gesteigert werden. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1108—10. Dezember [6—10/9.\*] 1921. New York, Columbia Univ.) ARON.

**A. D. Emmett**, *Standardmethoden für die Untersuchung der Vitamine.* (Vgl. EMMETT und MC KIM, Journ. Biol. Chem. 32. 409; C. 1921. III. 738.) Solange wir über die chemische Natur der Vitamine so wenig wissen und die chemischen



Methoden zur Isolierung unzureichend sind, muß man sich bei der Unters. auf Vitamine auf die umständliche biologische Prüfung durch Tierfütterungsverss. stützen. Es ist aber notwendig, daß diese Fütterungsverss. nach bestimmten festen Regeln ausgeführt werden, die durch Vereinbarung mehrerer Laboratorien aufgestellt werden könnten. Wichtig sind absol. Gleichartigkeit der Grundnahrungen, ihrer Herst., genaue Angaben über Alter, Gewicht, Geschlecht der Versuchstiere, geeignete Haltung der Tiere, Art der Fütterung, ob zwangsweise oder freigewählt, Angaben, ob es sich um Prüfung der Heil- oder Schutzwirkg. der Vitaminprodd. handelt, und schließlich eine Durchführung der Verss. über einen ausreichend langen Zeitraum. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1104—6. Dezember [6—10/9.\*] 1921. Detroit, Research Lab. PARKE, DAVIS & Comp.) ARON.

**R. Adams Dutcher**, *Faktoren, welche den Vitamingehalt der Nahrungsmittel beeinflussen.* (Vgl. DUTCHER, HARSHAW und HALL, Journ. Biol. Chem. 47. 483; C. 1921. III. 1507.) Das Tierreich ist auf die Pflanzenwelt in bezug auf die Vitamine angewiesen. Die an Carotin reichen Pflanzen und Pflanzenteile scheinen auch an fettlöslichem Vitamin reich zu sein. Der Vitamingehalt des Fleisches hängt ab von der Ernährung der Tiere bis zum Schlachten, der Art der Tiere, der Art der Gewebe, welche genommen werden, und der Zubereitungsart. Auch die Milch wird in ihrem Vitamingehalt wesentlich durch die Art der Fütterung der Kühe beeinflusst; bei ungeeigneter Trockenfütterung kann der Vitamingehalt fast = 0 werden. Bei Zusatz von Butter, die unter idealen Fütterungsbedingungen der Kühe gewonnen wurde, in Menge von 5% zur Nahrung wuchsen Ratten tadellos, während 20% bei vitaminarmer Fütterung gewonnener Butter kein n. Wachstum ergaben. Vitaminarme Butter war auch praktisch farblos. Über die beste Art der Winterfütterung der Kühe sind noch systematische Verss. erforderlich. Der Nährwert der Eier kann ebenfalls durch die Art der Fütterung der Hühner beeinflusst werden; empfehlenswert erscheint im Winter Fütterung mit gekeimten Körnern. In der Regel verlieren die Nahrungsmittel allmählich ihren Vitamingehalt beim Aufbewahren. Oxydation scheint bei der Zerstörung der Vitamine eine ausschlaggebende Rolle zu spielen. Wenn man den O<sub>2</sub> ausschließt, wird das antiskorbutische Vitamin durch Erhitzen nicht so angegriffen wie bei Ggw. von O<sub>2</sub> oder Luft. In saurer Lsg. ist das antiskorbutische Vitamin stabiler als in alkal. Lsg. Die Art der Gewinnung und Trocknung des Heus ist für den Vitamingehalt von großer Bedeutung. Wintergefütterte Kühe reagieren im Frühjahr auf den Weidegang in einem Maße, das ganz außer jedem Verhältnis zu dem Calorienwert des aufgenommenen Grases steht. — Bei den gewöhnlichen Kochprozessen ist die Gefahr der Vitaminzerstörung nicht groß, doch ist kurzes Aufkochen, besonders bei der Milch, langem Erhitzen vorzuziehen. Durch fabrikatorische Prozesse vitaminarm gemachte Nahrungsmittel sind unschädlich, wenn sie durch geeignete vitaminreiche ergänzt werden. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1102—4. Dez. [6.—10/9.\*] 1921. Pennsylvania State College.) ARON.

**Alfred F. Hess**, *Das antiskorbutische Vitamin.* (Vgl. Brit. Medical Journal 1920. II. 154; C. 1920. III. 421.) Das antiskorbutische Vitamin C ist l. in W., A., Aceton und wird durch Fullererde nicht adsorbiert. Es wird weniger durch Hitze als durch Oxydation zerstört. Kleine Mengen H<sub>2</sub>O, vernichten es bei Körpertemp. vollständig. Das Altern oder Lagern, durch welches in so vielen Nahrungsmitteln das antiskorbutische Vitamin zugrunde geht, wirkt durch Oxydation. Wird diese vermieden, so können auch getrocknete Prodd., z. B. Trockenmilch, ihren Vitamingehalt bewahren. — Eine Rolle bei der Zerstörung des antiskorbutischen Vitamins spielt ferner die Katalyse. Wird von der gleichen Milch die eine Hälfte in einem Glasgefäß, die andere in einem kupfernen pasteurisiert, so verliert die in Berührung mit Cu erhitzte fast ihre ganze antiskorbutische Wirkg. Der Gehalt der

Nahrungsmittel, Früchte usw. an antiskorbutischem Vitamin wechselt je nach Reife, Herkommen usw. beträchtlich. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1115—16. Dez. [6.—10/9.\*] 1921. New York.)

ARON.

**Casimir Funk**, *Das Antiberiberivitamin*. Vitamin B, das wichtigste und häufigst untersuchte der Vitamine, spielt vielleicht im Kohlenhydratstoffwechsel eine Rolle. Von den verschiedenen Methoden zur Isolierung des Vitamins verspricht am meisten die Fällung mit Ag in alkal. Lsg., durch die das Vitamin mit einer Reihe bekannter Stoffe in konz. Form gewonnen wird. Der Name „Vitamin“ soll nicht die Aminnatur des Körpers anzeigen, sondern ist vom Vf. aus „euphonischen Gründen“ gegeben worden. In den Vitaminfraktionen, die man bisher als Vitamin B bezeichnet, sind mindestens zwei Substanzen enthalten, welche sich durch fraktionierte Adsorption trennen lassen. Die eine Substanz wirkt antineuritisch, heilt also Beriberi, die andere, Vitamin D genannt, fördert das Wachstum von Hefe, vielleicht auch von Bakterien. — Vitamin B und D scheinen nicht so leicht wie die anderen Vitamine durch Oxydation zerstört zu werden. Je stabiler ein Vitamin ist, desto besser eignet es sich zu Unterss. über die chemische Natur der Vitamine. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1110—11. Dez. [6.—10/9.\*] 1921. New York, H. A. METZ Research-Lab.)

ARON.

**Atherton Seidell**, *Versuche über die Isolierung des antineuritischen Vitamins*. (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 72; C. 1921. III. 555.) Von den unl. Verbb., welche durch sukzessive Fällung mit  $\text{AgNO}_3$  und ammoniakalischem  $\text{AgNO}_3$  aus konz. Vitaminextrakten erhalten werden, wurde die erste als *Adeninsilber*, die zweite als Ag Verb. einer dem *Histidin* eng verwandten Base charakterisiert. (F. 205° unter Schwärzung und Gasentw.; PAULYSche Rk. mit p-Diazobenzensulfat ist positiv.) Beide Ndd. halten hartnäckig  $\text{HNO}_3$  oder Nitrat zurück, auch nach Entfernung des Ag aus der Lsg., so daß die Krystalle, welche bei langsamer Verdunstung erhalten werden, in beiden Fällen Nitrate sind. Bei Fütterungsverss. zeigen die krystallinischen Verbb. sehr wenig von der antineuritischen Wrkg., welche der ammoniakalische Ag-Nd. aufweist. Möglicherweise ist der Verlust der Wirksamkeit auf die konstant vorhandene  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 1111—15. Dezember. [6.—10/9.\*] 1921. Washington, Hygien. Lab.)

ARON.

**C. T. Dowell und W. G. Friedemann**, *Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Sudangrasheu, Darso, Darsosilage, Zuckermohrhirsensamen und Sonnenblumensamen*. Zus.:

|                         | W.    | Asche | Protein | Rohfaser | N-freie<br>Extraktstoffe | Fett |
|-------------------------|-------|-------|---------|----------|--------------------------|------|
| Sudangrasheu . . . . .  | 7,92  | 6,23  | 8,45    | 32,45    | 43,66                    | 1,29 |
| Darso . . . . .         | 11,72 | 1,93  | 11,76   | 3,82     | 67,47                    | 3,30 |
| Zuckermohrhirsensamen . | 10,06 | 4,27  | 13,37   | 9,04     | 59,62                    | 3,64 |
| Sonnenblumensilage . .  | 71,96 | 3,23  | 2,96    | 8,67     | 12,36                    | 0,81 |
| Darsosilage . . . . .   | 73,11 | 1,54  | 1,91    | 6,46     | 16,65                    | 0,34 |

Verdauungskoeffizienten ermittelt durch Verfütterung an Schafe:

|                        | Trocken-<br>substanz | Asche | Protein | Rohfaser    | N-freie<br>Extraktstoffe | Fett |
|------------------------|----------------------|-------|---------|-------------|--------------------------|------|
| Sudangrasheu . . . . . | 56,0                 | 22,0  | 46,8    | 58,7        | 60,7                     | 57,0 |
| Darso . . . . .        | 72,8                 | —     | 56,5    | —           | 84,0                     | 68,9 |
| Darsosilage . . . . .  | 56,0                 | 29,5  | 10,2    | 29,99—53,58 | 70,0                     | 59,7 |
| Zuckermohrhirsensamen  | 60,3                 | *     | 33,9    | *           | 69,2                     | 91,9 |
| Sonnenblumensamen .    | 63,7                 | *     | *       | 72,4        | 73,0                     | 70,5 |

\* große Schwankungen.

(Bull. of the Agric. Exper. Stat. Oklahoma 192. 1—8. Juli 1920. Stillwater, Oklahoma. Sep. v. Vf.) BERJU.

**Heinrich Lax**, *Untersuchungen über die Ergänzungsstoffe des Lebertrans*. Durch Reiskost bei Tauben erzeugte experimentelle Beriberi wird weder durch Lebertran noch durch einen A.-Extrakt aus Lebertran geheilt. Lebertran enthält also kein antineuritische Prinzip. (Biochem. Ztschr. 125. 265—71. 18/12. [29/9.] 1921. Budapest, LIGET-Sanatorium.) ARON.

**Joseph L. Baer**, *Grundstoffwechsel in der Schwangerschaft und im Wochenbett*. Durch Messungen mit dem App. von JONES wird das Anwachsen des O<sub>2</sub>-Verbrauchs während der Schwangerschaft, das Sinken nach der Geburt nebst anderen bekannten Tatsachen bestätigt. (Amer. Journ. of obstetr. and gynecol. 2. 249—56. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 66. Ref. THEODOR.) SPIEGEL.

**Oscar Loew**, *Zum Kalkbedürfnis des Menschen*. Erwiderung auf die Ausführungen RUBNERS (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [III] 61. 151; C. 1921 III. 362). (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [III] 62. 161—64. Oktober 1921.) JUNG.

**Mario Garino**, *Über die Bildung von Verbindungen der Chloroformreihe durch Zersetzung von Substanzen von der Formel CX<sub>3</sub>-CO-CO-NH-CO-NH<sub>2</sub> im Organismus*. Von den Trihalogenderiv. des Brenztraubensäureureids zerfallen die Cl-, ClBr- u. Br-Substitutionsprodd. in vitro und im Organismus unter B. von Verb. der Form CHX<sub>3</sub>, um so leichter, je höher das Mol.-Gew. des Halogens ist. Die Cl<sub>2</sub>J- u. Br<sub>2</sub>J-Verb. (J<sub>2</sub>- u. J<sub>3</sub>-Verb. konnten nicht erhalten werden) bilden in vitro CHCl<sub>2</sub>J, bzw. CHBr<sub>2</sub>J oder (bei Einw. des Sonnenlichtes) eine noch nicht identifizierte Verb., die bei der Spaltung im Organismus zu überwiegen scheint. Das so in organischer Form in den Organismus eingeführte J verläßt den Körper in anorganischer Form und verursacht auch bei großen Gaben (0,25 g pro kg) keine Störung. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de therap. 26. 151—69. 1921. Genua, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 150. Ref. BÖRNSTEIN.) SPIEGEL.

**P. Gilbert Rahm**, *Weitere physiologische Versuche mit niederen Temperaturen*. In Fortsetzung der Verss. mit den früher untersuchten Tieren der bryophilen Moosfauna (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 499; C. 1921. III. 794) wurden diese zunächst mit fl. H<sub>2</sub> behandelt. Der Vers. mißglückte infolge Explosion, wobei die Tierchen getötet wurden. Bei Verss. mit fl. He bei —271 bis —271,5° zeigte sich, daß alle Versuchstiere, von Tardigraden auch die gepanzerten Echiniscusarten, Nematoden (Plectnusenarten), Rotatorien (Callidinaarten) und Protozoen bald nach dem Anfeuchten erwachten. Die meisten Tiere ertrugen auch ein mehrmaliges (bis 5×) Wiedereintrocknen und Anfeuchten schadlos. Bei Verss. mit fl. Luft mit Coleopteren gingen die Versuchstiere nach 5—10 Minuten zugrunde. Es gelang auch nicht, die Tiere künstlich in den Winterschlaf zu versetzen, anscheinend weil dieselben zur Zeit der Verss. (Sommer) noch keine Reservestoffzellen ausgebildet hatten. Verss. mit Insekteneiern ergaben folgendes: Die Eier werden nach vorsichtigem Abkühlen 1½ Stdn. der Temp. der fl. Luft (—190°) ausgesetzt, die 3½ Stde. einwirkte; hierbei bewahrten Eier von Dixippus morosus zu 30% ihre Lebensfähigkeit; aus einem Drittel der Lepidoptereier schlüpfen bald nach dem Vers. Samia cecropia aus. Die Eier waren 12 Tage alt, also dem Ausschlüpfen nahe. Die andern Lepidoptereier schienen alle abgestorben. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 299—301. 12/12. [29/10.\*] 1921. Leiden, Natuurk. Lab. und kryol.-biol. proefst. v. d. Ned. Ver. d. Koeltechniek.) GROSZFELD.

**W. Burridge**, *Versuche über die Wirkung von Natriumbromid auf das Herz*. Am in situ schlagenden Froschherzen kann NaBr das NaCl in der RINGERSchen

Lsg. nicht ganz vollwertig vertreten. Durch Adrenalin wird die schädliche Br-Wrkg. aufgehoben. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 19—26. 1921. London, Physiol. Lab. S. KENSINGTON; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 144. Ref. E. OPPENHEIMER.)  
SPIEGEL.

H. Busquet, *Mechanischer Ursprung der herztionisierenden Wirkung des kolloidalen Goldes*. Vf. führt verschiedene Tatsachen an, die dafür sprechen, daß die bei Durchspülung des isolierten Kaninchenherzens mit kolloidalem Gold, das durch feinste mechanische Pulverisierung von Goldoxyd erhalten war u. blaue Transparenz zeigte, in RINGER-LOCKEScher Lsg. beobachtete kardiotonische Wrkg. durch mechanischen Reiz der Metallpartikelchen zustande kommt. Gel. Au hat die Wrkg. nicht, sondern beeinträchtigt die Herztätigkeit. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 75—80. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 147. Ref. WACHOLDER.)  
SPIEGEL.

Berthe May, *Der durch subcutane Ätherinjektion hervorgerufene Erregungsreis ist lediglich eine Folge der Lokalwirkung*. Die Wrkg. äußert sich am n. Kaninchen durch plötzliche und deutliche Steigerung des Blutdruckes und Vergrößerung der Pulsamplitude. Vorherige subcutane Einspritzung von Adrenalin-Cocain drückt sie herab, ohne sie völlig aufzuheben, vollkommene Zerstörung des Lumbalmarks hindert ihr Zustandekommen. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 1—11. 1921. Gent, Lab. f. Pharmakodyn. u. Therap. d. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 152. Ref. ELLINGER.)  
SPIEGEL.

C. Goodhart, *Nitritoide Krisis nach Anwendung von Neosalvarsan B 39505*. Bei Anwendung dieser Serie wurden Krankheitserscheinungen beobachtet. (vgl. W. VAN DER VALK, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 65. II. 1305; C. 1921. IV. 1163), die aber besonders nach Hinlegen in  $\frac{1}{4}$  Stde. verschwanden und nur Müdigkeitsgefühl hinterließen. Unters. des Präparates durch J. C. Blomberg, ergab keine Verfälschung und Eintreten aller chemischen Rkk. auf Neosalvarsan. Vf. empfiehlt bei neuen Serien mit kleinen Mengen zuerast Tastverss. zu machen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 42—43. 7/1. 1922. [Dex. 1921.] s'Gravenhage.) GRO.

Buttenwieser, *Acetonurie und experimentelle Adrenalinglykämie bei Ruhr*. Bei 7 Ruhrpatienten, die Aceton im Urin ausschieden, trat nach Adrenalininjektion in 2 Fällen keine, in 5 Fällen eine nur geringe Hyperglykämie auf. Nach vorheriger Darreichung von 100 g Dextrose stieg bei Adrenalininjektion die Hyperglykämie bei Ruhrpatienten mit Acetonausscheidung beträchtlich an. (Münch. med. Wchschr. 69. 83. 20/1. Frankfurt a. M., Mediz. Univ.-Klin.)  
BOBINSKI.

A. Richand, *Pharmakotherapeutische Studie über das Bromhydrat des Cicutins*. Nach Injektion von 1—2,5 mg des Cicutin-(Coniin-?)Salzes sterben Frösche von 40—70 g im Laufe mehrerer Tage, nach 10—20 mg in wenigen Stunden. Nach 0,25 mg nur geringe Lähmungserscheinungen. Bei der Maus (14—18 g) ist die tödliche Dosis zwischen 5 und 10 mg, beim Meerschweinchen subcutan oder intraperitoneal 0,08—0,09 g pro kg, bei Katze und Kaninchen intravenös 0,025—0,026 g pro kg, beim Hund oral oder subcutan 0,10, intravenös 0,025—0,03 g pro kg. In keinem Stadium der Vergiftung zeigt sich ein der Strychninvergiftung auch nur entfernt ähnliches Bild. Der Blutdruck steigt kurz nach Injektion steil an, fällt bei tödlichen Gaben oder einer zweiten größeren kurz vor dem Tode steil ab. Am Menschen konnten ohne Vergiftungserscheinungen bis 0,15 mg eingespritzt werden. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26. 81—102. 1921. Paris, Lab. de trav. prat. de pharmacol.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 156. Ref. E. OPPENHEIMER.)  
SPIEGEL.

Martin Mayer, *Zur Behandlung der Bilharziakrankheit mit Emetin*. Bemerkung zu dem Aufsatz von TSYKALAS (Wien. klin. Wchschr. 34. 579; C. 1922. I. 428).

Prioritätsanspruch bzgl. der angegebenen Behandlungsweise. (Wien. klin. Wchschr. 35. 59. 19/1. Hamburg, Inst. f. Schiffs- und Tropenkrankheiten.) **BORINSKI.**

**Tsykalas**, *Erwiderungen auf obige Bemerkungen des Prof. Martin Mayer.* (Vgl. vorst. Ref.) **Polemik.** (Wien. klin. Wchschr. 35. 60. 19/1.) **BORINSKI.**

**André Gratia**, *Die übertragbare Lyse des Staphylococcus. Ihre Entstehung; ihre therapeutischen Anwendungen.* (Vgl. GRATIA u. JAUMAIN, C. r. soc. de biologie 85. 882; C. 1922. I. 207.) Gegenüber D'HERELLE wird die B. des Lysins ohne äußere Infektion durch andere Bakterien verteidigt und durch eine neue Erfahrung belegt. Wesentlich für die B. scheint die Ggw. reichlicher Leukocytenmengen. Bezüglich der therapeutischen Wrkgg. gelangte Vf. mit Jaumain zu ähnlichen Ergebnissen wie BRUYNOGHE und MAISIN (C. r. soc. de biologie 85. 1120; C. 1922. I. 435.) (C. r. soc. de biologie 86. 276—78. 4/2. [28/1.] Brüssel, Inst. PASTEUR.) **SP.**

**B. Bruynoghe** und **J. Maisin**, *Über die Reaktion, die infolge der Injektion des Bakteriophagen auftritt.* Bakteriophagen gegen Typhusbakterien wie gegen Staphylokokken rufen erhebliche Steigerung der Temp. und örtliche Erscheinungen an der Injektionsstelle hervor, die denjenigen bei einer Infektion gleichen. (C. r. soc. de biologie 86. 294—95. 4/2. [28/1.\*] Louvain, Bakteriolog. Lab. d. Univ.) **SP.**

**S. de Boer**, *Über die Wirkung von Novocain auf den Skelettmuskeltonus.* Durch Verss. an Fröschen ergab sich, daß Novocain die Entstehung von Kontrakturen, die vom Zentralnervensystem aus erregt werden, verhindern kann. Von den den Tonus erhöhenden Stoffen, NaCNS und CaCl<sub>2</sub>, wurde ersteres durch Novocain in seiner Wrkg. beeinträchtigt, während die nach Vergiftung mit CaCl<sub>2</sub>, das auf das Tonussubstrat einwirkt, eintretenden Kontrakturen durch Novocain nicht verhindert wurden. Hieraus geht hervor, daß eine eben wirksame Dosis Novocain die cerebro-spinale Innervation intakt läßt, während der Tonus der Skelettmuskeln dadurch aufgehoben wird. Da nun Novocain eine Muskelzusammenziehung, die vom Zentralnervensystem (von der receptiven Substanz) ausgeht, aufhebt, können wir schließen, daß der Tonus der Skelettmuskeln durch Novocain durch eine Vergiftung der receptiven Substanz des Tonussubstrats aufgehoben wird. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 296—98. 12/12. [29/10.\*] 1921.) **GRO.**

**E. Braun-Fernwald**, *Liquidrast in der Frauenpraxis.* Empfehlung von Liquidrast (BAYER & Co.) bei Dysmenorrhoe besonders in mit Menorrhagien verbundenen Fällen. (Wien. med. Wchschr. 72. 275. 4/2.) **BORINSKI.**

**Hans Kowalzig**, *Erfahrungen mit „Kamillosan“, einer neuen Anwendungsart der Kamille.* Kamillosan, eine braune, stark nach Kamillen riechende alkoh. Fl. (Herst.: Chemisch-pharmaceutische Werke Bad Homburg A. G.), wurde bei katarrhischen Darmerkrankungen und bei einer Anzahl von Dysenterie-Fällen mit Erfolg angewendet. Es wirkt beruhigend und schmerzstillend auf den Darm und besitzt eine gute baktericide Wrkg. (Münch. med. Wchschr. 69. 49—50. 13/1. Homburg v. d. H.) **BORINSKI.**

**A. Maria Rosenstein**, *Jodinjektionen (Mirion) bei Keratitis parenchymatosa und Lues hereditaria.* Bei 8 Fällen mit positivem Wassermann konnte Vf. nach Mirioninjektionen günstige Beeinflussung von Trübungen der Hornhaut feststellen. Bei oberflächlicher Keratitis kam es bei manchen Fällen zur fast vollständigen Aufhellung der Hornhaut. (Wien. klin. Wchschr. 35. 14. 6/1. Mähr. Ostrau.) **BO.**

**F. Zimmern**, *Erfahrungen mit Neosilbersalvarsan.* Neosilbersalvarsan steht in seiner klinischen Wirksamkeit dem Ag-Salvarsan gleich. Man kann aber bessere Erfolge damit erzielen, da höhere Gesamtdosen gegeben werden können. Die Lsg. ist mehrere Stdn. haltbar. Es treten weniger Angioneurosen und Dermatitisfälle auf, als bei den anderen Salvarsanpräparaten. (Münch. med. Wchschr. 69. 43—44. 13/1. Hamburg, Dermatolog. Ambulatorium.) **BORINSKI.**

**C. Tollens**, *Über die Kolloidnatur des Quecksilbers bei der intravenösen Injektion von Neosalvarsan-Quecksilbersalzmischungen*. Die gleichmäßige Wrkg., welche die bekannten Mischungen von Neosalvarsan mit verschiedenen Hg-Salzen (HgCl<sub>2</sub>, Embarin, Cyarsal) zeigen, ist darauf zurückzuführen, daß in allen Fällen kolloidales Hg entsteht. Vf. hat versucht, dem Neosalvarsan unmittelbar kolloidales Hg zuzusetzen, und berichtet über gute Erfahrungen mit einem 25%ig. von der Firma KLOPFER, Dresden-Leubnitz hergestellten Präparat. (Münch. med. Wchschr. 69. 15—16. 6/1. Kiel, Städt. Krankenanst.)

BORINSKI.

**Paul Trendelenburg**, *Über den Gehalt der Hypophysenhinterlappenextrakte an uteruserregenden Substanzen*. Es wurde die Wirksamkeit folgender Präparate am ausgeschnittenen Meerschweinchenuterus geprüft: *Coluistrin* (Dr. FREUND u. Dr. REDLICH, Berlin); *Hypophysal* (Dr. A. BERNARD Nachf., Berlin); *Hypophysenextrakt* (SCHERING, Berlin); *Hypophysin* (Höchster Farbwerke); *Pituglandol* (Chemische Werke, Grenzach); *Pituitrin* (PARKE, DAVIS & Co., London); *Physhormon* (QUEISSER & Co., Hamburg). Bei dem Vergleich mit selbstbereiteten Extrakten erwiesen sich alle als wesentlich, zum Teil als außerordentlich unterwertig. Es war meist nur etwa  $\frac{1}{50}$  der zu erwartenden wirksamen Substanzen vorhanden. Zu ähnlich ungünstigen Ergebnissen führte der Vergleich der Präparate mit Histamin. Die bisher geübte Einstellung der Extrakte auf eine bestimmte Menge Ausgangsmaterial ist fehlerhaft. Sie ist zu ersetzen durch eine pharmakologische Einstellung. Pituglandol wird neuerdings nach dem Uterusverf. auf eine bestimmte Wirksamkeit eingestellt. (Münch. med. Wchschr. 69. 106—7. 27/1. Rostock i. M.)

BORINSKI.

**P. R. Biemann**, *Diphthosanbehandlung bei Diphtheriebacillenträgern*. Es wird über günstige Ergebnisse bei der Behandlung von Nasen-, Rachen- und Vaginaldiphtherie bzw. den entsprechenden Bacillenträgern berichtet. Eine Pille Diphthosan enthält 0,1 Flavacid, 0,85 NaCl, 0,05 Saccharin. (Münch. med. Wchschr. 69. 10—11. 6/1. Hamburg-Barmbeck.)

BORINSKI.

**Carl Fischer**, *Über Behandlung der Krampfadern mit Sublimatinjektionen nach Linser und über Behandlung der Beingschwüre*. Beschreibung und Empfehlung des Verf. (Wien. klin. Wchschr. 35. 11—12. 6/1. Wien, Klinik f. Syphilidologie u. Dermatologie.)

BORINSKI.

**Paul Matzdorff**, *Über die Behandlung von Tumoren mit Salvarsan mit besonderer Berücksichtigung der Hirngeschwülste*. Eine Beeinflussung der Tumoren durch Salvarsan ist anzunehmen. Die klinische Wrkg. scheint dieselbe zu sein, wie bei Röntgenbestrahlung. (Münch. med. Wchschr. 69. 42—43. 13/1. Hamburg, Allgem. Krankenh. St. Georg.)

BORINSKI.

**W. Arnoldi**, *Die Behandlung der Lungentuberkulose durch Anregung des Kreislaufs. (Mit einer Bemerkung über Eucupin)*. Bei vorgeschrittenen Fällen von beiderseitiger Lungentuberkulose wird die Behandlung mit intramuskulären Injektionen von *Ol. camphor. mite* als wirksam empfohlen. Bei fiebernden Kranken ist eine Vorbehandlung mit einem milderem Kreislaufmittel, z. B. Adonigen, ratsam. Zur Behandlung des Fiebers bei Lungentuberkulose eignet sich das Eucupin. bihydrochloric. oder basic. Bei Beschwerden von seiten des Magendarmkanals bewährt sich *Atropin* in kleinen Mengen unter Umständen mit einem sehr geringen Zusatz von Opium. (Münch. med. Wchschr. 69. 72—73. 20/1. Berlin, Charitee.)

BO.

**Maurice Nicloux**, *Akute Kohlenoxydvergiftung mit Überleben. Behandlung mit reinem Sauerstoff und Bestimmung des Kohlenoxyds im Blute während der Erholung*. Bericht über die Art der O<sub>2</sub>-Behandlung und Verfolgung der CO-Ausscheidung während dieser. (Pres. e méd. 29. 701—3. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11 149. Ref. FLURY.)

SPIEGEL.

**J. W. M. Indemans**, *Veronalvergiftung*. Beschreibung eines chronischen Vergiftungsfalles infolge täglicher Einnahme von 0,5—0,75 g des Schlafmittels. Es

zeigten sich schwere nervöse Störungen. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66. I. 397—98. 28/1. [Jan.] Maastricht.) GROSZELD.

### 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

Fritz Demuth, *Motilitätsprüfungen mit Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten am kranken Magen*. Mit der Röntgenmethode wird nachgewiesen, daß bei gleichgroßen Mahlzeiten die Entleerungszeit derjenigen am kürzesten ist, in der Kohlenhydrate vorherrschen, länger die einer eiweißreichen, am längsten einer fettreichen Nahrung. Sauerkraut (als besonders schwer verdaulich) wurde noch langsamer als Fett aus dem Magen entleert. Bei Acidität ist die Verweildauer der Kohlenhydrate relativ zu der von Eiweiß und Fett herabgesetzt. Bei den untersuchten Carcinomen — und wahrscheinlich auch bei den Magengeschwüren — war die Entleerungszeit für Eiweiß erheblich verzögert. Bei den übrigen Magenkrankheiten wird das Verhältnis der Entleerungszeiten: Kohlenhydrate — Eiweiß — Fett im allgemeinen mit großer Regelmäßigkeit eingehalten. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 137. 292—98 1921. Heidelberg, Med. Univ.-Klinik.) SCHEUNERT.\*\*

Max Einhorn, *Die Wirkung verschiedener Salze und anderer Substanzen auf die Leber nach ihrer Einführung in den Zwölffingerdarm*. Weitere Beobachtungen zur Stützung der früher (New York med. Journ. 113. 313; C. 1921. III. 574) ausgesprochenen Ansicht. (New York med. Journ. 114. 262—72. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 72—73. Ref. LEPEHNE.) SPIEGEL.

O. Loewi, *Über humorale Übertragbarkeit der Herznerve Wirkung*. II. Mitteilung. Der Herzintalt von Fröschen und Kröten, aus Perioden gewonnen, während derer der Vagus-Accelerans gereizt wurde, wirkt im allgemeinen ganz entsprechend dem Reizerfolg rein hemmend, rein fördernd oder hemmend und fördernd auf die Herztätigkeit. Der Nerv wirkt also auf dem Umweg über die B. einer chemischen Substanz. Die fördernde Substanz muß primär im Anschluß an die nervöse Erregung produziert werden und kann nicht ein Stoffwechselprod. der gesteigerten mechanischen Herztätigkeit sein. Sowohl in n. wie in Vagusreizperioden diffundiert Cholin in den Herzinhalt und zwar in den Vagusreizperioden mehr. Trotzdem ist Cholin nicht die die Hemmung hervorrufende Vagussubstanz. Die Acceleranssubstanz wird beim Versuchen des Herzinhalts zerstört. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 201—13. 24/12. [26/9] Graz, Pharmakol. Univ. Inst.) ABON.

J. Bouckaert, *Studie über die Beziehungen zwischen dem Kaliumion und der Erregung des Nervus pneumogastricus*. Am durchspülten Froschherzen tritt die Wrkg. des Pilocarpins nur undeutlich in Erscheinung, wenn die Nährflg. praktisch frei von K<sup>+</sup> ist. Andererseits kann ein durch Mangel an K<sup>+</sup> stillgelegtes Herz für kurze Zeit seine Tätigkeit wieder aufnehmen, wenn man in seine Höhle 1 ccm Pilocarpinlg. 1:50000 einführt, u. auch durch Reizung des Vaguskerens in der Medulla oblongata zu einem oder mehreren Schlägen veranlaßt werden. Dies spricht sehr dafür, daß bei Vagusreizung K<sup>+</sup> in die Herzhöhlen abgesondert wird. (Arch. internat. de Physiol. 16. 453—60. 1921. Louvain, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 144—45. Ref. v. SKRAMLIK.) SPIEGEL.

Edward B. Bigelow, *Ein Überblick über 300 Fälle von Blutchemie*. Bericht über Befunde bei Unters. des Gehaltes an Zucker, Kreatinin, Harnstoff und Harnsäure unter Vergleich mit dem Ausfall der WASSERMANNschen, SCHLAYERschen u. Phtbaleinprobe in verschiedenen Krankheiten und bei Schwangerschaft. (Boston med. and surg. Journ. 184. 459—63. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 11. 83—84. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.\*

Sebastiano Bosa, *Das Säuren-Basengleichgewicht im menschlichen Blut und die Acidosis nach Prüfung mit einer neuen Methode an kleinen Blutmengen*. Bei An-

wendung des Verf. von ROHONYI (Münch. med. Wechschr. 67. 1465; C. 1921. II. 344) wurde dessen Normalwert für „C“ (ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Dicarbonatlag. in 1 ccm Plasma) = 1,4—1,6 bestätigt. Verdauung u. Muskularität bewirken eine leichte Verminderung, Einnahme von Dicarbonat eine leichte Vermehrung des Wertes. Verschiebung der Blutr. nach der alkal. Seite hin mit einer Zunahme der Dicarbonatkonz. fand sich bei Pleuritis, Lungentuberkulose, Asthma bronchiale, Bronchitis, Malaria, Leukämie und dekompensierten Herzfehlern, Verschiebung der Blutr. nach der sauren Seite hin mit einer Abnahme der Dicarbonatkonz. bei Basedow, Lebercirrhose u. Acetonurie. Nephritis macht zuerst eine Acidosis, die sich in eine Alkalosis umwandelt, wenn Erscheinungen von seiten des Herzens u. ausgedehnte Ödeme hinzukommen. Chronische Gelenkerkrankungen ändern „C“ im Blute nicht. (Biochim. et therap. sperm. 8 261—74. 1921. Catania, Univ.; Ber. ges. Physiol. 11. 84. Ref. LAQUER.) SF.

**W. Stoeltzner, Über Ziegenmilchanämie.** Ernährung mit Ziegenmilch hat bei Säuglingen häufig eine schwere hämolytische Anämie zur Folge. Als Träger der anämisierenden Wrkg. werden die II. Fettsäuren der Ziegenmilch angesprochen. Aussetzen der Ziegenmilch und Übergang zu gemischter Kost bringt die Ziegenmilchanämie zur Heilung falls nicht schwere Komplikationen bestehen. Die Krankheit tritt bei nicht rachitischen Kindern als „einfache“ Anämie auf, bei rachitischen als Anaemia pseudoleucaemica. Diese ist die epirachitische Form der frühinfantilen hämolytischen Anämien. (Münch. med. Wchschr. 69. 4—6. 6/1. Gießen, Univ.-Kinderklinik.)

BORINSKI.

**Max Bürger, Über cholämische Lipämie.** Bei Fällen von mechanischem Ikterus findet sich eine latente lipämische Cholämie, worunter eine Vermehrung der Gesamtserumfette einschließlich der Lipoide ohne Trübung des Serums durch Hämokonen verstanden wird. Bei Fällen von hämolytischem Ikterus fehlt sowohl die Vermehrung des Gesamtfettes wie die des Cholesterins. Bei der cholämischen Lipämie ist die Anreicherung des Serums mit Cholesterin das Primäre, die Vermehrung der Glyceride die Folge davon. Mit zunehmender Dauer des Ikterus und zunehmender Vollkommenheit des Choledochusverschlusses wird die Veresterung des Blutcholesterins schlechter. Bei mechanischem Ikterus von längerer Dauer ist im allgemeinen weniger als ein Drittel des Cholesterins in gebundener Form vorhanden, beim hämolytischen Ikterus sind wie in der Norm zwei Drittel oder mehr vom Gesamtcholesterin verestert. Beiiedereinsetzendem Gallenabfluß sinken die vorher erhöhten Werte des Blutcholesterins rasch zur Norm ab und der veresterte Anteil des Blutcholesterins steigt auf den physiologischen Wert von 60%, und darüber an. In seltenen Fällen kommt es bei wiederinsetzendem Bilirubinabfluß zum Darm mit fallenden Serumbilirubinwerten zu einer vorübergehenden Steigerung der Blutcholesterinwerte. (Münch. med. Wechschr. 69. 103—6. 27/1. Kiel.)

BORINSKI.

**Emil Abderhalden, Weitere Forschungen über die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen bei gleichen und bei verschiedenen Tierarten und unter verschiedenen Bedingungen.** (II. Mitteilung.) (I. vgl. Fermentforschung 4. 230; C. 1921. III. 383.) Nahe verwandte Tiere zeigen in der Senkungsgeschwindigkeit der Körperchen ähnliches Verh.; dabei bestehen keine Beziehungen zu den aus früheren Unters. des Vfs. (Ztschr. f. physiol. Ch. 25. 65; C. 98. II. 43) ersichtlichen Verschiedenheiten der Blutzus. Es liegt nahe, als Ursache der Änderungen in der Senkungsgeschwindigkeit an einen indirekten Einfluß zu denken, den gewisse Bestandteile des Plasmas (Cholesterin, Phosphatide usw.) durch Wrkg. auf den Zustand der Plasmaeiweißkörper, besonders der Globuline, haben könnten. Die Senkungsgeschwindigkeit würde dann als Reagens für solche Zustandsänderungen des Plasmas dienen können. Besonders interessiert Vf. auch, die Funktionen der roten Blutkörperchen bei verschiedenen Zustandsformen der Plasmabestandteile festzustellen. Es wurden deshalb Verss. über ihren Gaswechsel, bezw. ihre O<sub>2</sub>-



Aufnahme bei verschiedener Suspensionsstabilität unternommen. Zunächst waren noch Vorfragen zu erledigen. Es zeigte sich, daß in derselben Blutkörperchensäule nach Abzentrifugieren des Plasmas die oberste Schicht sich langsamer senkte als die mittlere, diese langsamer als die unterste. Unter sonst gleichen Umständen erfolgt die Senkung um so rascher, je geringer die Menge der Körperchen ist. Das Zentrifugieren ist von Einfluß, doch behalten verschiedene Schichten der Blutkörperchensäule auch bei wiederholtem Zentrifugieren ein verschiedenes Verh., so daß die Körperchen nach ihrem physikalischen Verh. nicht einheitlich zu sein scheinen.

In ein u. demselben Plasma ändert sich die Senkungsgeschwindigkeit mit der Zeit. In verschiedenen Plasmen ändert sie sich, wobei aber auch die Blutkörperchen selbst mitbestimmend sind. Werden diese aus fremdem Plasma wieder in eigenes zurückgebracht, so bleibt die Senkungsgeschwindigkeit verändert, durch Waschen mit dem eigenen Plasma wird sie der ursprünglichen wieder genähert. Auch Plasma wird durch Verweilen fremder Blutkörperchen in ihm verändert, so daß dann die Senkungsgeschwindigkeit der eigenen Blutkörperchen in ihm beeinflusst wird; die hier erfolgenden Veränderungen lassen sich auch durch vergleichende Bestst. im LOEWESchen Interferometer feststellen. Sie sind größer als die durch Zusatz einer gleichen Menge des fremden Blutplasmas bedingten und nehmen mit der Menge der fremden Blutkörperchen und mit ihrer Berührungsdauer zu, sind auch noch stärker, wenn die Körperchen zuvor mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. gewaschen wurden, also jedenfalls in der Hauptsache auf die Einw. der Körperchen selbst zurückzuführen. — Im Laufe der Verss. wurde festgestellt, daß außer Schwangerschaft beim Menschen auch *Lues* stark verminderte Suspensionsstabilität des Blutes bedingt, *Diabetes* und anscheinend auch *Icterus* die Senkung verlangsamt, akute *Nephritis* sie stark vermehrt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 236—80. 9/2. 1922. [20/9. 1921.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

B. Bruynoghe und J. Maisin, *Die Phagocytose des Bakteriophagen*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 1118; C. 1922. I. 419.) Der Bakteriophage des Staphylococcus unterliegt der Phagocytose in gleicher Weise wie Mikroben, woraus sich sein Verschwinden aus Eiterherden erklärt. Will man gewisse Staphylokokken-schäden beeinflussen, so wird infolgedessen häufig die Wiederholung der Impfung mit dem Bakteriophagen erforderlich sein. (C. r. soc. de biologie 86. 292—93. 4/2. [28/1.\*] Louvain, Bakteriolog. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Alberto Marrassini und Salvatore Andriani, *Über die sogenannte Gleichgewichtskonstante bei der Bakterienagglutination*. (Vgl. MARRASSINI, Pathologica 12. 345; C. 1921. I. 968.) Nach Steigerung der Menge spezifischen agglutinierenden Serums steigt auch die Menge des von den Bakterien absorbierten Agglutinins, während der Absorptionskoeffizient abnimmt. Die Menge des absorbierten Agglutinins (*C*) und diejenige des freibleibenden (*B*) stehen nicht in einem solchen Verhältnis, daß sie sich nach der Gleichgewichtsformel  $C = KB^2$  ausdrücken ließen. Ein Teil des absorbierten Agglutinins kann wieder an die umgebende Fl. abgegeben werden. Die Abgabe ist aber nicht groß genug, um den Schluß zu rechtfertigen, daß es sich bei der Agglutininbindung um einen reversiblen Vorgang handle. (Atti dell. accad. di scienze med. e nat. di Ferrara 95. 13—26. 1921. Ferrara, Univ.) SELIGMANN.\*\*

Leo Bleyer, *Über Adsorption von Bakterien und Agglutininen durch Suspension und Kolloide*. 1. Bakterielle Immunagglutinine sind durch grobe Suspensionen inkomplett und inkonstant adsorbierbar. Tierkohle wirkt dabei am besten. Sera niedrigen Titers sind besser adsorbierbar als die hohen Titers. — 2. Agglutinine gleicher Spezifität, von verschiedenen Seren stammend, geben inkongruente Adsorptionsbilder. — 3. Plötzlich entstehende, noch sedimentierende Ndd. massiver

oder gallertiger Art reduzieren den Agglutiningehalt eines Serums gar nicht oder nur wenig. In sehr feiner Dispersion einige Zeit verharrende Ndd. binden Agglutinin. — 4. Bei Digerierung mit Metallhydrosolen können Immunsera ihres Agglutiningehaltes ganz beraubt werden. — 5. An Kolloid gebundene Eiweißkörper oder Agglutinin können nicht aus dessen Gelzustand abgespalten werden. — 6. Neuerliche Kolloidisierung der das Agglutinin bergenden Metall- oder Eiweißgele und Kontakt mit der homologen Bakterienaufschwemmung reißt das Agglutinin von den Metall-(Eiweiß-)teilchen los und führt zur Ausflockung der Bakterien. — 7. Metallhydrosole und Tierkohle adsorbieren aus einem Immunsorum das Eiweiß und seine Agglutinine. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 478—503. 19/1. 1922. [23/9. 1921.] Innsbruck, Hygien. Inst.)

RAWITZ.

**F. Schiff, Untersuchungen über den Receptorenapparat in der Paratyphusgruppe.**

1. Echte Paratyphus B-Bacillen unterscheiden sich von den Fleischvergiftern der Paratyphusgruppe vom Typus Breslau. Beide Gruppen besitzen thermostabile und thermolabile Receptoren. Jene sind bei beiden Gruppen identisch, letztere teilweise verschieden. — 2. Die monovalenten Immunsera enthalten „grob-“ u. „feinflockende“ Agglutinine im Sinne von WEIL u. FELIX; sie werden als „labilotrop“ u. „stabilotrop“ bezeichnet. — 3. Paratyphus B-Patientensera können neben feinflockenden auch grobflockende Agglutinine enthalten. — 4. Die Agglutinine der untersuchten Normalseren von Mensch, Pferd, Rind, Schwein, Hammel, Kaninchen und Meerschweinchen gehören zum feinflockenden Typus und sind stabilotrop. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 511—50. 19/1. 1922. [12/10. 1921.] Greifswald, Hygien. Inst.)

RAWITZ.

**F. Verzár und O. Weszeczky, Rassenbiologische Untersuchungen mittels Isohämagglutininen.** Mittels der üblichen Methodik untersuchten Vff. an einem großen Menschenmaterial, ob verschiedene Rassen, die seit Jahrhunderten unter den gleichen Lebensbedingungen eng nebeneinander leben, bzgl. der Gruppenverteilung ihrer Isohämagglutinine Verschiedenheiten zeigen. Zur Prüfung wurden drei Rassen herangezogen: Ungarn aus der Gegend von Debreczen, Deutsche aus der Gegend von Budapest (über 200 Jahre dort ansässig) und Zigeuner aus einem etwa 150 km ausgedehnten Distrikt zwischen den Komitaten Bihar u. Heves. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Unterss. zusammengestellt und mit den Volksstämmen verglichen, von denen die untersuchten Völker sich früher abgezweigt haben. Unter dem biochemischen Index I ist das Verhältnis der Häufigkeit der Gruppen A u. B (vgl. LANDSTEINER, Wien. klin. Wchschr. 14. 1132) zu verstehen.

|   | Fälle | I   |
|---|-------|-----|
| { Deutsche Kolonisten in Ungarn . . . . . | 476   | 2,9 |
| { Deutsche in Heidelberg . . . . .        | 500   | 2,8 |
| { Ungarn in Debreczen . . . . .           | 1500  | 1,6 |
| { Türken . . . . .                        | 500   | 1,8 |
| { Zigeuner in Ungarn . . . . .            | 385   | 0,6 |
| { Indier . . . . .                        | 1000  | 0,6 |

Der „biochemische Index“ ist also ein charakteristisches Rassenmerkmal, welches ermöglicht, in einem Völkergemisch die einzelnen Rassen selbst viele Jahrhunderte nach der Trennung von ihren Stammesgenossen genau voneinander zu unterscheiden. (Biochem. Ztschr. 126. 33—39. 27/12. [12/10.] 1921. Debreczen, Inst. f. allgemeine Pathologie d. Univ.)

OHLE.

**Leo Hess und Rudolf Reitler, Über innere Antisepsis.** Komplement, das der Wrkg. von Metallen ausgesetzt war, behält zwar seine Bindungsfähigkeit an den Amboceptor, verliert dagegen seine lytische Funktion. Zur Erklärung dieses Vorgangs wird eine Verb. von Komplement und Metallteilchen angenommen. Auf

Grund dieser Beobachtung wollen Vff. eine innere Antisepsis in der Weise durchführen, daß sie ein System aus amboceptorhaltigem Serum, Komplement und Metallteilchen, die letzteren in NaCl-Lsg. aufgenommen, herstellen und mit dem lytischen System mischen. Während sich das Komplement einerseits mit den Metallteilchen belädt, bindet es sich anderseits an den Amboceptor, dieser wieder an das Antigen (die Bakterien). Beschreibung eines Vers. in vitro, bei welchem als Amboceptor polyvalentes Streptokokkenserum, als Komplement frisches Meer-schweinchenserum und physiologische NaCl-Lsg., die 8 Tage mit einer Cu-Platte in Berührung war, benutzt wurde. Als Antigen diente eine Reinkultur von *Streptococcus brevis*. Der Ausfall des Vers. sprach für die Richtigkeit des angewendeten Prinzip. (Wien. klin. Wchschr. 35. 49—50. 19/1. Wien, III. med. Univ.-Klin.) Bo.

J. Bronfenbrenner und M. J. Schlesinger, *Die Fällung des Botolinustoxins durch Alkohol*. (Vgl. Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 253. 254; C. 1922. I. 223.) A. zerstört Botolinustoxin, in 20—30%ig. Lsgg. bei 37° schon in 5 bis 10 Minuten. Im Tiervers. (Meerschweinchen) schützten 6 ccm 30%ig. A. direkt noch in 24—48 Stdn. tödenden Toxindosen vor dem Tode, während selbst erheblich größere Mengen subcutan wirkungslos waren. (Proc. of the soc. f. exp. Biol. and Med. 18. 304—5. 1921. Boston, HARVARD med. school; Ber. ges. Physiol. 11. 140. Ref. KÜLZ.)

SPIEGEL.

Brocq-Roussen, Forgeot und Urbain, *Sensibilisierung durch den Streptococcus equi*. Es gibt eine Sensibilisierung im Serum durch die Venen immunisierter Tiere. In geringerem Grade ist sie bei den subcutan immunisierten Tieren vorhanden. Im Serum von Druse befallener Tiere ist eine Sensibilisierung vorhanden, gleich der der immunisierten Tiere. (C. r. soc. de biologie 85. 629—30. 15/10. 1921. Militärlab. f. Veterinärunters.)

RAWITZ.

Jean Clevers, *Beitrag zum Studium der Wirkung der Thyreoida auf die Immunität*. Die Abtragung der Thyreoida begünstigt die Hervorbringung von Antikörpern der Antiovalbumine. (C. r. soc. de biologie 85. 659—61. 15/10.\* 1921.)

RAWITZ.

S. Fujii, *Untersuchungen über das Vorkommen virulicider Stoffe im Blute vacciniertes und revaccinierter Menschen*. N. menschliches Serum übt keine abtötende Wrkg. auf das Vaccinevirus aus. Serum der Geimpften zeigt leichte virulicide Wrkg. Neuimpfung vacciniertes und revaccinierter Menschen bewirkt, wenn überhaupt, nur mäßige Steigerung virulicider Serumkräfte. Virulicide Antikörper treten im Blute vaccineimmunisierter Menschen nur spärlich u. unregelmäßig auf. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 443—61. 19/1. 1922. [10/9. 1921.] Bern, Inst. f. Infektionskrankh.)

RAWITZ.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Die Immunität bei den neurotropen Ektodermosen: Herpes und Encephalitis*. Anführung weiterer Unterss., die die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 794; C. 1922. I. 225) gezogenen Schlüsse erhärten. (C. r. soc. de biologie 86. 228—32. 4/2.\*)

SPIEGEL.

C. Levaditi und S. Nicolau, *Immunität des Zentralnervensystems bei Vaccine*. Wie bei Herpes und Encephalitis (vgl. C. r. soc. de biologie 86. 228; vorst. Ref.) kann auch bei Vaccine durch Impfung von Hornhaut oder Epidermis beim Kaninchen Immunität gegen intracerebrale Impfung erreicht werden. Vaccine gehört also zur Gruppe der neurotropen Ektodermosen. (C. r. soc. de biologie 86. 233—36. 4/2.\*)

SPIEGEL.

K. Landsteiner, *Über die Zusammensetzung von heterogenetischem Antigen aus Hapten und Protein*. An Verss. mit Kaninchen war es möglich, das Hapten (alkoholisches Pferdenierextrakt) durch künstliche Kombination mit einem Eiweiß, das selbst kein heterogenetisches Antigen enthielt (Schweineserum), zu einem hetero-

genetischen Antigen zu machen. Hierdurch wird die Ansicht vom Vf. (vgl. Biochem. Ztschr. 119. 294; C. 1921. III. 896), daß das heterogenetische Antigen aus einem in A. 1. Teil von Lipoidnatur und einem Protein aufgebaut sei, hervorragend gestützt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 329—30. 19/1. 1922. [29/11.\* 1921.]

GROSZFELD.

**E. Seligmann und F. Klopstock, Über antigene Eigenschaften des Tuberkulins.** Intensive, vielfach wiederholte Vorbehandlung mit Alt-Tuberkulin bei Meerschweinchen ermöglicht Sensibilisierung gegen Tuberkulin. Die spezifische Überempfindlichkeit äußert sich 1. durch anaphylaktischen Shock nach intravenöser Reinjektion, 2. durch Aufflammen alter Intracutanstellen nach subcutaner Reinjektion, 3. in gelegentlichen Auftreten des ARTHUSSCHEN Phänomens. Es gelingt aber nicht, durch subcutane oder intracutane Vorbehandlung die Tiere so zu sensibilisieren, daß bei intracutaner Reinjektion die typische Dreifarbenurk. eintritt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 467—77. 19/1. 1922. [18/9. 1921.] Berlin, Hauptgesundheitsamt.)

RAWITZ

**Ernst Präbram, Über Anaphylaxie.** Die Symptome des anaphylaktischen Anfalls werden beschrieben, u. sein Zustandekommen wird im wesentlichen durch die Aufnahme des artfremden Eiweißes mittels der Organzellen erklärt. Diese ist möglich, weil durch die erste Injektion von Eiweiß die Organzellen in einen Zustand versetzt werden, in welchem sie das artfremde Serum allmählich leichter aufnehmen als zuvor. (Wien. med. Wochschr. 72. 209—14. 28/1.)

BORINSKI.

**N. A. Bolt und P. A. Heeres, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Bildung der Gallensteine. I. Der Einfluß der Zusammensetzung der Durchströmungsfähigkeit auf die Geschwindigkeit der Gallenabsonderung und auf die Bildung von Gallenkonkrementen.** (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 449—58. 9/2. 1922. [27/10. 1921.] Groningen [Holland], Physiol. Inst. der Reichsuniv. — C. 1922. I. 109.) SP.

**A. Seitz und F. Jess, Über die Bedeutung der renalen Schwangerschaftsglykosurie für die Diagnose der Schwangerschaft.** Nach Zufuhr von 100 g Traubenzucker tritt bei der Hälfte aller Schwangeren des 2. bis 8. Monats Glykosurie auf, ohne daß der Blutzucker den zurzeit als obere physiologische Grenze geltenden Wert übersteigt. Vor dem 2. Monat konnte die Rk. nicht festgestellt werden, dagegen unterblieb die Zuckerausscheidung fast immer in den späteren Schwangerschaftsmonaten. In diagnostischer und differentialdiagnostischer Hinsicht besitzt die Rk. nur den Wert eines wahrscheinlichen Schwangerschaftszeichens. (Münch. med. Wochschr. 69. 6—7. 6/1. Gießen, Univ.-Frauenklinik.)

BORINSKI.

**Cyrus H. Fiske, Anorganische Phosphat- und Säureausscheidung in der „post-absorptiven Periode“.** Am Morgen ist die Ausscheidung von anorganischen Phosphaten im Harn niedrig, es wird P retiniert, der im Laufe des Tages dann allmählich ausgeschieden wird. Die gleiche Kurve ist auch im Hunger angedeutet. (Journ. Biol. Chem. 49. 171—81. Nov. [2/9.] 1921. Boston, HARVARD Med. School.)

MÜLLER.

**Cyrus H. Fiske, Beobachtungen über die Alkaliflut (alkaline tide) nach den Mahlzeiten. I.** In der zweiten bis dritten Stde. nach dem Essen wird der Harn plötzlich weniger sauer u. zwar je nach Menge der eingenommenen Nahrung mehr oder weniger stark. Der Einfluß einige Stdn. zuvor aufgenommener Nahrung muß ganz abgeklungen sein, um klare Resultate zu bekommen. Nach Eiweißaufnahme trifft das Maximum der Säureabnahme mit dem der Sulfat- u. Phosphatausscheidung zusammen. Sowohl die HCl-B. im Magen wie die Zus. der Nahrung sind von Bedeutung. (Journ. Biol. Chem. 49. 163—70. Nov. [2/9.] 1921. Boston, HARVARD Med. School.)

MÜLLER.

**Rolf Griesbach, Über künstliche Erzeugung von akuter, allgemeiner Anidrosis, besw. Oligodrosis durch Formaldehyd. (Vorläufige Mitteilung.)** Nach Anwendung

unverdünnter HCOH-Lsg. wurde in verschiedenen Fällen eine starke Abnahme der Schweißsekretion beobachtet, welche mit Temperatursteigerungen einherging. Wegen der Fähigkeit des HCOH, durch Sympathicusbeeinflussung die Schweißdrüseninnervation allgemein zu lähmen, wird vor der Verwendung konz. Lsgg. zu therapeutischen Zwecken gewarnt. (Münch. med. Wchschr. 69. 16. 6/1. Gießen.) BO.

H. Kahler, *Über Veränderungen des Zuckergehaltes in der Cerebrospinalflüssigkeit bei inneren und Nervenerkrankungen*. Ein erhöhter Zuckergehalt des Liquors wird häufig bei Fällen von essentieller Hypertonie beobachtet, bei denen ein Reizzustand des Vasomotorenzentrums auf vermutlich toxischer Basis anzunehmen ist. (Wien. klin. Wchschr. 35. 8—11. 6/1. Wien, III. med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

James B. Ayer und Harold E. Foster, *Die quantitative Bestimmung des Gesamteieisses in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Die Bestst. (vgl. DENIS und AYER, Arch. of internal med. 26. 436; C. 1921. II. 952) zeigten, daß Mengen von  $> 40$  mg Eiweiß in 100 ccm als pathologisch anzusehen sind und zu den ersten Erscheinungen pathologischer Veränderung gehören. (Journ. of the Amer. med. assoc. 77. 365 bis 369. 1921; Ber. ges. Physiol. 11. 100. Ref. DE CRINIS.) SPIEGEL.

T. Izod Bennett und E. C. Dodds, *Beobachtungen über die Magen- und Duodenalsekretion mit besonderer Beziehung auf den Diabetes mellitus*. Vff. geben eine Zusammenfassung über frühere u. neue an anderer Stelle zu veröffentlichende Verss. Die Alveolarspannung der  $\text{CO}_2$  ist beim hungernden Individuum eine Gerade. Nach Nahrungszufuhr hebt sie sich kurze Zeit um ein bestimmtes Maß über das Niveau, fällt dann um denselben Betrag darunter und kehrt schließlich auf das Ausgangsniveau zurück. Bei Patienten mit Hypersekretion und Hyperacidität ist die Steigerung größer und bei Subacidität kleiner als in der Norm. Bringt man die Nahrung mittels einer Schlucksonde direkt in das Duodenum, so bleibt die Steigerung ganz aus, und man erhält die Senkung der Kurve. Durch Atropin, das die Sekretion sistiert, werden die Ausschläge aufgehoben. In Fällen von schwerem Diabetes mellitus ist die Senkung besonders groß; bei leichtem Diabetes mit guter Toleranz für Kohlenhydrate ist sie normal. Vff. glauben durch ihre Verss. bewiesen zu haben, daß die Spannung der Alveolar- $\text{CO}_2$  von der Sekretion der Säure, bezw. des Alkalis im Magen und Duodenum direkt abhängig ist. Beim Diabetes mellitus ist die Sekretion des Pankreassaftes um so größer, je geringer die Funktion der LANGERHAUSSchen Inseln ist. Die Rk. der Duodenalf. wird aber in erster Linie durch den Pankreassaft bestimmt. (Brit. Medical Journ. 1922. I. 9—11. 3/1. Middlesex Hosp. BLAND-SUTTON Inst. of Pathol.) SCHMIDT.

Buchner, *Sind die Crithidien der Schaflaus für Mäuse pathogen?* Es ist weder durch subcutane noch intraperitoneale Einspritzung, noch durch Verfütterung von stark crithidionhaltigen Schaflausdärmen gelungen, eine Infektion bei weißen Mäusen zu erzeugen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 95. 115—18. Berlin, Inst. „Robert Koch“.) BORINSKI.

## 6. Agrikulturchemie.

Stoquer, *Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsvermögen der Böden*. Vf. digerierte je 100 g 4 verschiedener Böden bei  $0^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $55^\circ$  mit 250 ccm dest. W. und wss. Lsgg., von so viel  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als bezw. 0,02, 0,08 und 0,40%<sub>00</sub>  $\text{NH}_3$  entsprechen. Alle Böden gaben an das reine dest. W.  $\text{NH}_3$  ab, und zwar um so größere Mengen, je höher die Temp. der Lsgg. waren. Das Gleiche gilt für 3 der angewandten Versuchsböden, welche mit 0,02%<sub>00</sub>ig. Lsg. behandelt worden waren. Im allgemeinen nimmt das Absorptionsvermögen der Böden für  $\text{NH}_3$  mit zunehmender Temp. beträchtlich ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 731—33. 24/10.\* 1921.) BERJU.

**Selman A. Waksman und Jacob S. Joffe**, *Die Chemie der Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure durch Mikroorganismen und der Umwandlung von unlöslichen Phosphaten in lösliche*. Die Oxydation von S zu  $H_2SO_4$  im Boden ist sehr gering nach vorheriger Sterilisation und sehr stark bei Impfung mit gewissen Mikroben. Unter den von den Vf. isolierten S oxydierenden Arten zeichnet sich besonders ein kleines aerobes, autotrophes Bacterium durch großes Oxydationsvermögen aus, das sie als *Thiobacillus thiooxydans* bezeichnen. Die Kurve der Oxydation von S durch diese Art im Boden und in Lsg. folgt derjenigen des Wachstums, im übrigen den Gesetzen anorganisch-katalytischer Rkk. Auch die Umwandlung von Phosphatgestein in l. Phosphate durch die so entstandene  $H_2SO_4$  verläuft in der Art anorganischer Rkk. (Journ. Biol. Chem. 50. 35—45. Januar 1922. [13/10. 1921.] New Brunswick, New Jersey Agric. Exp. Stat.) SPIEGEL.

**M. W. Beijerinck**, *Azotobacter chroococcum als Indikator der Fruchtbarkeit des Bodens*. Wahrscheinlich beweist das V. von *Azotobacter* im Boden nicht allein dessen Fruchtbarkeit, sondern trägt auch zur Vermehrung derselben bei. Alle bislang untersuchten fruchtbaren Böden sind reich an *Azotobacter*, wobei die Anzahl Keime ungefähr mit dem Grade der Fruchtbarkeit parallel geht. Verschiedene unfruchtbare Böden enthielten keine Keime von *Azotobacter*. Anaerobe N-bindende *Buttersäure-* u. *Butyl-Fermente* kommen in allen fruchtbaren u. unfruchtbaren Böden stets in größerer Menge vor als *Azotobacter*, auch in den fruchtbarsten Böden. *Azotobacter* kann sich ohne Ca-Salze nicht entwickeln, während *Granulobacter* kein Ca zur Entw. benötigt; doch liegt nicht allein an der Ca-Armut das Fehlen von *Azotobacter* in unfruchtbarem Boden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 30. 431—38. 19/1. 1922. [23/12.\* 1921.]) GROSZFELD.

**G. H. Earp-Thomas**, *Torf als Bakterienträger*. Vf. schildert in großen Zügen die kulturtechnischen Maßnahmen zur Brauchbarmachung und Verbesserung der *Moorböden* und die Beziehungen der Kleinorganismen in den Böden zum Pflanzenwachstum. Die Brauchbarkeit der Torfe als Träger einer die Pflanzenkulturen fördernden Bakterienflora kann besser durch bakteriologische als durch chemische Unterss. ermittelt werden, durch Unters. der Lebensfähigkeit und der Vermehrung oder des Absterbens in Torfproben eingimpfter Kulturen. In einem gut vorbereiteten mit N-Bakterien geimpften Moorboden sollen innerhalb 2—6 Wochen an den Wurzeln eingepflanzter Leguminosen die charakteristischen Knöllchen sichtbar werden. Ferner soll 1 g fruchtbare Torferde mindestens 30 Billionen nützliche Bakterien enthalten. (Amer. Fertilizer 56. 79—84. 14/1.) BERJU.

**Oscar Loew**, *Über schwefelsaure Magnesia als Düngemittel*. Aus den in der unter dem Titel „Die Lehre von dem Kaikfaktor“ erschienenen Schrift des Vf. (vgl. auch Landw. Jahrb. 47. 109; C. 1915. I. 215) niedergelegten Beobachtungen, sowie aus Ergebnissen eigener Arbeiten und denen anderer Forscher über die physiologischen Funktionen von Ca und Mg folgerte Vf., daß letztere in einem gewissen Mengenverhältnisse den Pflanzen dargeboten werden müssen, um einen Maximalertrag zu ergeben. Da es aus praktischen Gründen nicht möglich ist, die theoretisch gefundenen besten Verhältnisse in Böden künstlich herzustellen, sollte man versuchen, sich denselben etwas zu nähern. Bei Anwendung von  $MgSO_4$  ist es von besonderem Vorteil, wenn ein Teil des Ca als  $CaCO_3$  vorhanden ist. Sehr große Gaben von  $CaSO_4$  sind schon deshalb zu vermeiden, weil ein Teil davon durch Auswaschen verloren gehen kann. Auf kalkreichem Boden ist eine Kopfdüngung mit mäßigen Mengen des Sulfats zu geben. Mg-Düngung ist bei Stallmistdüngung nicht angebracht, da der Stallmist sowohl Ca wie Mg in leicht resorbierbarer Form liefert. Auf einem Boden, der gleichzeitig arm an Ca u. Mg ist, ist es vorteilhaft, Endlaugenkalk anzuwenden mit einer gewissen Ergänzung durch  $MgSO_4$ . (Ernährung d. Pflanze 18. 17—20. 1/2. München.) BERJU.

L. Raybaud, *Über die Anwendung des kristallisierten, in den Vegetabilien eingeschlossenen Kaliumferrocyanids als Insektentötungsmittel*. Nach SAN FERNANDO wird in Californien die Schildlaus mit Erfolg dadurch bekämpft, daß man im Februar im Stamm der zu schützenden Pflanze eine kleine Höhlung anbringt, sie mit  $K_4Fe(CN)_6$  füllt und wieder hermetisch verschließt. Verss., dieses Verf. zum Schutze von Feigenbäumen gegen Kermes caricae oder von Pinusarten oder Liguster gegen Raupen zu verwenden, schlugen fehl. Bei den Feigenbäumen wurde ein Teil der Zweige geschädigt, und nur auf diesen starben die Insekten. Bei den anderen Pflanzen blieben diese selbst, aber auch die Raupen unbeschädigt. Das besondere Verh. des Feigenbaumes könnte sich aus dem Vorhandensein milchführender Gänge erklären. (C. r. soc. de biologie 85. 935—37. 19/11. [15/11.\*] 1921. Marseille.)

SPIEGEL.

Burk, *Versuche mit der Saatbeize „Segetan I“*. Zur Bekämpfung des Steinbrandes bei Weizen werden von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. RÖSSLER, Frankfurt a. M. zwei neue Beizmittel Segetan I und Segetan II hergestellt. Segetan I besteht aus  $NH_4$ -Verbb. von Cu-Salzen organischer und anorganischer Säuren +  $HgCy_3$ , Segetan II aus  $NH_4$ -Verbb. von Cu-Salzen organischer und anorganischer Säuren +  $AgCy$ . Beide Präparate reagieren alkal. und sind ll. Die Verss. zeigten eine ausgezeichnete Wrkg. des Segetan I bei 2 Weizensorten, wenn nach Vorschrift oder bei stärkerer Konz. der Lsg. oder längerer Einw. derselben gebeizt wurde. Außerdem waren bei beiden Weizensorten alle Parzellen mit Ausnahme einer brandfrei, bei denen Saatgut verwendet wurde, das in der vorgeschriebenen Konz. nur halb so lange als vorgeschrieben gebeizt wurde. Auf die Keim- oder Triebkraft wirkte Segetan I bei keiner der geprüften Anwendungsarten schädigend. Verss. mit Segetan II sind zum Teil mißglückt und lassen daher keine sicheren Schlußfolgerungen zu. (Landw. Ztg. 70. 471—75. 1/12. u. 15/12. 1921. Gießen, Landw. Inst.)

BERJU.

C. T. Dowell und W. G. Friedemann, *Wirkung der Verfütterung von Erdnüssen auf die Qualität des Schweinefleisches*. Fütterungsverss. an Schweinen ergaben einen größeren Fleischschwund solcher Tiere, die mit Erdnüssen gemästet wurden und nur während der letzten Zeit Kraftfuttermittel erhielten. Die Wrkg. der Erdnüsse konnte durch die Endfütterung nicht ganz beseitigt werden. Dies zeigte z. B. die stärkere Schrumpfung des Fleisches, der niedrigere F. 33,4°, und die höhere Jodzahl, 73,5, des Schinkenfettes. Bei den n. gefütterten Tieren betragen die entsprechenden Werte bezw. 45,4 und 48,4°. Der Erdnußzusatz darf nur etwa 11% des Gesamtfutters ausmachen. Baumwollensaatmehl erhöht den F. des Fettes und gleicht daher die schlechte Wrkg. der Erdnüsse aus. (Bull. of the Agric. Exper.-Station. Oklahoma 124. 1—8. Mai 1919. Stillwater, Oklahoma. Sep. v. Vf.)

BERJU.

Wilhelm Völtz, *Über die Bedeutung der Schlempeerzeugung für die Landwirtschaft und für die Fleisch- und Milcherzeugung*. Enthalten die an Kühe verfütterten Rationen unzureichende Mengen an verdaulichem Rohprotein, so liefern die verfütterten Kartoffeln nicht nur überhaupt keine verdaulichen N-haltigen Nährstoffe, sondern sie entziehen dem übrigen Futter noch verdauliches Protein. Bei einem Ertrag von 25 dz Kartoffeln für den Morgen werden dem Landwirt 0,4 dz verdauliches Rohprotein entzogen, die er durch proteinreiche Futtermittel decken muß. Außerdem wird der Stärkewert der 25 dz Kartoffeln von 4,98 dz auf 3,6 dz, also um 28% vermindert. Während also bei Verfütterung der Kartoffeln in eiweißarmen Rationen 0,37 dz verdauliches Protein verloren gehen, werden durch die Brennerei in der Schlempe 0,3 dz verdauliches Rohprotein gewonnen, das überdies durch das gebildete Hefeweiß noch wertvoller ist, als die Kartoffelamide. Eine Schlempe ist um so wertvoller, je weiter sie vergoren ist, je mehr sich also das

Verhältnis des Rohproteins zu den N-freien Stoffen zugunsten des Proteins verschiebt. — Durch Zugabe von Schlempe zu proteinarmem Futter wird die Milchproduktion wesentlich gehoben; aus Schlempe von 100 kg Kartoffeln können rund 16 kg Milch erzielt werden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 44. 425—26. 29/12. 1921.)

RAMMSTEDT.

### F. Bibliographie.

- Arrhenius, Sv.**, Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. BAMBERGER. 7. Auflage. Leipzig 1921. 8. XII und 206 SS. mit 60 Abbildungen. Mark 25.
- Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. BAMBERGER. (Das Werden der Welten. Neue Folge.) 7. Auflage. Leipzig 1921. 8. XI und 231 SS. mit 28 Abbildungen. Mark 25.
- Balta, J. E. de Cela.** Análisis y ensayos quimico industriales. Tomo 1: Análisis quimico general. Barcelona 1921. 4. Pes. 20.
- Barnett, E. De Barby**, Organic analysis, quantitative and qualitative. London 1921. 8. sh. 7,6.
- Baud, P.**, Les industries chimiques régionales de la France. Paris 1921. 8. Fr. 7,50.
- Bauer, Hugo**, Analytische Chemie der Alkaloide. Berlin 1921. Lex. 8. V und 425 mit 1 Figur. Mark 120.
- Geschichte der Chemie. Teil 2: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. 3. verbesserte Auflage. Berlin (Samml. GÖSCHEN) 1921. kl. 8. 144 SS. Gebunden. Mark 9.
- Bavink, B.**, Grundriß der neueren Atomistik. Mit einem Anhang: Elementare Ableitung einiger wichtiger mathematischer Formulierungen. Leipzig 1921. gr. 8. VI und 130 SS. mit 4 Abbildungen. Mark 25.
- Catalogue of Scientific Papers, 1800—1900.** Compiled by the Royal Society of London. Catalogue of authors, 1884—1900. Volume 17: Marc-P. Cambridge 1921. 8. VIII und 1054 pg. £ 9. o. o.
- Chamberlain, J. S.**, A textbook of organic chemistry. Philadelphia 1921. 8. Doll. 4.
- Ensweller, J. E.**, Thermodynamics. New York 1921. 8. Doll. 3.
- Färber, Ed.**, Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. Berlin 1921. 8. XI und 312 SS. Mark 73.
- Fodor, A.**, Das Fermentproblem. Dresden 1922. gr. 8. IX und 280 SS. mit 24 Figuren und Tabellen. Mark 65.
- Fourneau, E.**, Préparation des médicaments organiques. Préface du Dr. ROUX. Paris. gr. in-8. VIII et 350 pg. Fr. 27,50.
- Fraenkel, W.**, Leitfaden der Metallurgie. Mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Grundlagen. Dresden 1922. gr. 8. VIII u. 223 SS. mit 87 Figuren. Mark 45.
- Fries, A., and West, C. J.**, Chemical warfare; the fundamental facts in the development, significance and tactical use of chemical warfare. New York 1921. 8. Doll. 3,50.
- Grant, J.**, Confectioner's raw materials, their sources, modes of preparation, chemical composition. London 1921. 8. sh. 8,6.
- Gruner, M. E.**, Cours d'exploitation des mines. Tome 2: Soutènement des chantiers et galeries. Paris 1921. 8. Fr. 25.