

## A. Allgemeine u. physikalische Chemie.

**Hans Strecker, Konrad Bansa** †. Nachruf für den am 23/4. 1868 geborenen, 20/4. 1922 verstorbenen Chemiker, zuletzt Direktor der Chemischen Fabrik Buckau. (Chem.-Ztg. 46. 617. 11/7.) JUNG.

**Bradley Stoughton, Henry Marion Howe** †. Beschreibung des Lebenslaufes und Würdigung der Arbeiten des am 14/5. 1922 im 75. Lebensjahr in Bedford (N. Y.) verstorbenen, bekannten Metallographen. (Mining and Metall 1922. Nr. 186. 41–43. Juni.) DITZ.

**William D. Harkins, Die Menge der Atomarten in Beziehung zur Theorie der Kernstruktur nach Rutherford.** (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43 1038; C. 1922. III. 309.) Gegenüber RUTHERFORDs Auffassung der leichteren Atomkerne, als aus Teilkernen vom At.-Gew. 3 bestehend, wird betont, daß sowohl in ASTONs Isotopenforschung wie auch in der Zus. der Meteoriten die ganz überwiegende Zahl der am stärksten vertretenen Isotopen ein durch 4 und nur ein geringfügiger Prozentsatz ein durch 3 teilbares At.-Gew. hat. Vf. neigt daher der Ansicht zu, daß die He-Isotope (At.-Gew. 3) etwa erst bei Akten der Kernzerspaltung entsteht und der Kernaufbau aus n.  $\alpha$ -Teilchen zu denken ist. (Physical Review [2] 17. 388–89. 1921.) LENZ.\*

**A. Dauvillier, Analyse der Atomstruktur.** (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 647; C. 1922. III. 224.) Die Ergebnisse der früheren Unters. werden in Tabellenform zusammengestellt, insbesondere die den betrachteten Energieniveaux zugeordneten Elektronenzahlen, sowie die nach einer Formel von BOHR jedem Niveau zugeschriebenen Quantenzahlen. Auf Grund des Elektronenaufbaues der Elemente wird eine Tafel des periodischen Systems aufgestellt, in welcher die chemischen Analogien in ihrer Abhängigkeit von der den Oberflächenelektronen zunächst liegenden Elektronenschale zum Ausdruck kommen, sowie die Intensitätsänderungen der Röntgenstrahlenlinien innerhalb der einzelnen Elementengruppen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 1077–79. 28/11.\* 1921.) KYROPOULOS.

**A. Pinkus, Die neueren Versuche zur Trennung der Isotopen.** (1920–21.) Eine sehr eingehende und mit erschöpfenden Literaturangaben versehene Darstellung dieses Gebietes. (Journ. de Chim. physique 19. 336–45. 31/12. 1921. [30/1. 1922.] Mons, École des Mines et de Métall.) R. J. MEYER.

**Alfred Stock, Der Kohlenstoff und seine Nachbarn im periodischen System.** Vortrag über die Ähnlichkeiten der chemischen Eigenschaften des C mit denjenigen seiner Nachbarn im periodischen System, B, N und Si. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 341–43. 30/6. [10/6.\*] Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm Inst. f. Chemie.) JUNG.

**A. Landé, Bemerkungen über die Größe der Atome.** Vf. bemerkt, daß die von ihm in einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. Physik 1. 191; C. 1922. III. 463) angegebenen Werte für die Radien der Alkaliionen mit den Schätzungen, die aus den Röntgen- und sichtbaren Spektren gewonnen werden können, nicht im Einklang sind. Letztere lassen nur viel kleinere Radien zu. Diesem Widerspruch sucht Vf. durch die Annahme zu entgehen, daß die L-Schale im neutralen Atom eine wesentlich andere Größe hat als im Ion, woraus Vf. weiter schließt, daß im neutralen Alkaliatom die Elektronen Kreisbahnen beschreiben, während sich im Alkaliion ein voluminöserer Ellipsenverband von Würfelsymmetrie ausbildet. Auch das

große Atomvolumen der Edelgase möchte Vf. durch das Vorhandensein eines derartigen Ellipsenzustandes der Elektronen-Achtersphäre erklären. (Ztschr. f. Physik 2. 87—89.) W. PAULI jr.\*

**Felix E. Hackett**, *Das Aufsteigen von Flüssigkeiten in körnigen Medien*. Die Verss. des Vf. über die Anwendung der Gleichung für den *capillaren Aufstieg von Flüssigkeiten* auf Sand und Erde ergaben, daß das Aufsteigen in den ersten 2—24 Stdn. den Gesetzen der Capillarbewegung in Röhren folgt. Das Aufsteigen kann über ein Jahr fortgesetzt werden; die endgültigen Höhen erreichen das 2—3fache der Höhen des ersten Zeitabschnitts. Der zweite Anstieg geborcht einer Gleichung ähnlich der für die Capillarströmung, aber die abgeleiteten Konstanten sind nicht in Übereinstimmung mit der Theorie über jene. Die Verss. wurden in Röhren von 2 cm Durchmesser, die unten mit einem Drahtnetz verschlossen waren, mit Paraffinöl und Flußöl vorgenommen. (Trans. Faraday Soc. 17. 260—67. Februar. Dublin.) JÜ.

**R. O. Griffith**, *Mitteilung über die Hydrolyse eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base*. Bei der Hydrolyse eines aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base gebildeten Salzes ist aus den aufgestellten Gleichungen zu schließen, daß der Betrag des hydrolysierten Salzes nicht abhängt von der Verdünnung, ebensowenig die  $[H^+]$ . Diese Schlußfolgerung ist zutreffend für gewöhnliche Konz., erfordert aber eine geringe Abweichung für besonders verd. Legg. Als Beispiel für diesen Fall ist bei den rechnerischen Überlegungen Anilinacetat gewählt. Es geht daraus hervor, daß für solche Salze der Begriff „Hydrolysegrad“ genauer festgestellt werden muß, sobald es sich um sehr verd. Legg. handelt. Bei Anilinacetat z. B., sobald die Verdünnung größer als 1000 ist: Bei der Berechnung muß ferner berücksichtigt werden, daß, während die Ionenkonzentration unterhalb  $v = 500$  konstant ist, diese zwischen  $v = 500$  und  $v = 5000$  nicht unabhängig von der Verdünnung ist, sondern mit steigender Verdünnung fällt. (Trans. Faraday Soc. 17. 525—27. Februar 1922. [28/6. 1921.] Liverpool, Muspratt Lab.) JUNG.

**K. Herrmann**, *Die Dolezaleksche Lösungstheorie*. (Vgl. DOLEZALEK u. SCHULZE, Ztschr. f. phys. Ch. 97. 388; C. 1921. III. 1189.) Zusammenfassendes Referat über die Lösungstheorie von DOLEZALEK. (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 349—51. 4/7. 353 bis 355. 7/5. [5/5.] Charlottenburg.) JUNG.

**L. F. Knapp**, *Die Löslichkeit kleiner Teilchen und die Beständigkeit von Kolloiden*. Vf. gibt eine mathematische Ableitung über die Einw. der elektrischen Ladung auf die Löslichkeit kleiner Teilchen und die Abhängigkeit der Beständigkeit von Kolloiden von der elektrischen Ladung. (Trans. Faraday Soc. 17. 457—65. Februar 1922. [10/2. 1921.]) JUNG.

**A. Gutbier und J. Huber**, *Studien über Schutzkolloide*. 11. Reihe: *Carrageen als Schutzkolloid*. I. Mitteilung. *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Extrakt von isländischem Moos*. (Vgl. GUTBIER, HUBER und HAUG, Kolloid-Ztschr. 29. 25; C. 1921. III. 691.) Leicht bewegliche, durch Papier filtrierbare Extrakte aus isländischem Moos können bei gewöhnlicher Temp. nur bis zu einem Gehalt von 0,6%, gewonnen werden. Bei höherer Temp. tritt eine Zunahme ein, welche jedoch begrenzt ist durch das Auftreten von braunen Zersetzungsprod. Bei der Dialyse des Extrakts tritt neben der teilweisen Elektrolytbefreiung eine nicht unerhebliche Verdünnung ein. Dabei erhöht sich sein Dispersitätsgrad, und es tritt allmählich etwas von dem Extrakt in die Außenfl. Pilzkulturen treten nicht auf, wohl aber beim Altern Fasern und Flocken. Beim Kochen nimmt die Viscosität stark ab. (Kolloid-Ztschr. 30. 20—31. Jan. 1922. [20/10. 1921.] Stuttgart, Lab. f. angew. Chemie d. techn. Hochsch.) LIEBEGANG.

**A. Gutbier, A. Wolf und A. Kiess**, *Studien über Schutzkolloide*. 11. Reihe: *Carrageen als Schutzkolloid*. II. Mitteilung. *Über kolloides Silber*. (I. vgl. vorst.)

Ref.) Löst man  $\text{AgNO}_3$  in Carrageenschleim auf, so kann man bei Red. durch Hydrazinhydrat zu ziemlich hoch-%ig. Silbersolen kommen. Aber der Zusatz eines besonderen Reduktionsmittels ist gar nicht notwendig. Kocht man nämlich den Extrakt mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., so zeigt sich an der intensiven Dunkelfärbung, daß im isländischen Moos reduzierende Stoffe vorhanden sind. Die Schutzkolloidwrkg. des Carrageenschleims ist gut. (Kolloid-Ztschr. 30. 31—35. Jan. 1922. [20/10. 1921.] )

LIESEGANG.

E. K. Bideal und U. R. Evans, *Das Problem der Brennstoffelemente* („Fuel cells“). Die Vff. besprechen die früheren Verss. über Brennstoffelemente. Die eigenen Verss. ergaben folgende Resultate: Direkte Brennstoffelemente mit Verbrennung fester Brennstoffe werden durch den Polarisationsstrom beeinträchtigt, wegen der geringen Geschwindigkeit, mit der Kohle in die Elektrodenreaktion eintritt. Halbdirekte Brennstoffelemente mit gasförmigem Brennstoff werden gewöhnlich durch den Polarisationsstrom beeinträchtigt, weil es schwierig ist, das Elektrodenmaterial mit Gas gesätt. zu halten. MOND und LANGER (Proc. Royal Soc. London 46. 296) haben die Schwierigkeit überwunden, ihr Element wurde aber für den praktischen Gebrauch zu teuer. Ein Vers., Ni statt Pb zu verwenden, war erfolglos. Indirekte Elemente vom Oxydations-Reaktionstypus werden nicht nur vom Polarisationsstrom, der vom Elektrodengebiet abhängt, beeinträchtigt, sondern auch von der Zeitpolarisation, die abhängig vom Vol. des Elements ist. Die zweite Art der Polarisation ist die ökonomisch wichtigste. Einige frische Elemente dieser Art wurden versucht, erwiesen sich aber als ungeeignet. Bei Elementen mit Metallanoden erweist sich Zn als ungeeignet. Vorläufige Verss. mit verschiedenen Elementen, bei denen Sn das aktive Element war, schienen vielversprechend. Als Kriterium für den Erfolg bei Unterss. sollte man feststellen: 1. den Brennstoffverbrauch, 2. das Elektrodengebiet, 3. das Elementvol. bei 1 Watt (Trans. Faraday Soc. 17. 466—84. Februar 1922. [20/12. 1920.] )

JUNG.

A. Mc Keown, *Das Potential der Jodelektrode und die Aktivität des Jodidions bei 25°*. Elektromotorische Kraftmessungen wurden für die Elemente Pt + J<sub>2</sub> | KJ-Lsg., gesätt. mit Jod | KCl | n. Calomelektrode vorgenommen. Aus den Resultaten wurde die Aktivität des Jodidions und des Trijodidions in verschiedenen Lsgg. berechnet. Es wurde gefunden, daß die Aktivität beider Ionen weniger rasch wächst als ihre Konz. Das Potential der n. gesätt. Jodelektrode wurde abgeleitet aus der Aktivität des Jodidions. Der gefundene Wert ist +2454 Volt, die n. Calomelektrode als Null angenommen. (Trans. Faraday Soc. 17. 517—21. Februar 1922. [13/5. 1921.] Liverpool, Muspratt Lab.)

JUNG.

Sidney Maurice Neale, *Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Ionisation und der begleitende Wärmeeffekt*. Es wird der Grad der Ionisation von Pikrinsäure und p-Nitrobenzoesäure in Gemischen von Aceton und W. mitgeteilt. Bei den Verss. wurde die Methode der elektrischen Leitfähigkeit angewandt und der Ionisationsgrad aus den Resultaten berechnet. Von reinem W. als Lösungsm. ausgehend, bis zu 93,8% Aceton fällt die Ionisationskonstante der Pikrinsäure von 0,2 bis etwa 0,02, aber auch noch in dem letzteren Falle macht sich die Abweichung von OSTWALDS Verdünnungsgesetz bemerkbar. In wasserfreiem Aceton fällt die Ionisationskonstante bis zu  $10^{-6}$  und entspricht dem OSTWALDSchen Gesetz. Hieraus kann man schließen, daß die Anomalie starker Elektrolyte eher auf die Eigenart des Systems gel. Substanz + Lösungsm. als auf den hohen Grad der Ionisation zurückzuführen ist. Die Ionisationswärme der Pikrinsäure verändert sich beträchtlich mit der Natur des Lösungsm., das Minimum liegt bei etwa 70% Aceton. Bei p-Nitrobenzoesäure ist die Ionisationswärme in W. gleich Null. In 44,35% ig. Aceton fällt die Ionisationskonstante auf  $\frac{1}{30}$  ihres Wertes in reinem W., aber die Ionisations-

wärme ist noch merklich = Null. (Trans. Faraday Soc. 17. 505—16. Februar 1922. [6/6. 1921.] Liverpool, Muspratt Lab.) JUNG.

**Chr. Winther**, *Die photochemische Oxydation der Jodwasserstoffsäure*. Bei der Oxydation von HJ-Lsgg. in dünner Schicht unter dem Einfluß des Lichtes wurde die Reaktionsgeschwindigkeit zu Anfang und im weiteren Verlauf des Prozesses, sowie der Einfluß des Rührens, der Konz. des  $O_2$  und des Lichtes verschiedener Wellenlängen gemessen. Bei lebhaftem Rühren ist die Reaktionsgeschwindigkeit zuerst gleich Null, nimmt dann während einer gewissen Induktionsperiode zu und wird schließlich konstant. Die Lichtempfindlichkeit des Oxydationsvorganges ist sowohl für eine bestimmte Wellenlänge bei verschiedenen Konz., wie auch für verschiedene Wellenlängen proportional der Absorption des Trijodions, das als der eigentliche optische Katalysator anzusprechen ist. — Eine Reihe von Rkk. kann als besondere Gruppe der optischen Sensibilisierungen unter der Bezeichnung „optische Autosensibilisationen“ zusammengefaßt werden, bei denen sich der die optische Empfindlichkeit verursachende Stoff (optischer Katalysator) durch den Prozeß selbst, der beschleunigt wird, bildet; diese B. muß auch im Dunkeln eine meßbare Geschwindigkeit besitzen. Außer der Oxydation von HJ sind noch die Oxydation der Leukoverbb. zu Farbstoffen, die Oxydation des Pyrogallols in alkal. Lsg. und die Oxydation von  $Na_2S$  in wss. Lsg. als solche optische Autosensibilisationen bekannt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser Math.-fys. Medd. 2. Nr. 2. 1—28. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Techn. Hochschule.) BISTER.

**Chr. Winther**, *Die photochemische Wirksamkeit der absorbierten Strahlung*. (Vgl. vorst. Ref.) Die bei der photochemischen Oxydation einer bestimmten Menge HJ absorbierte Energie wird verglichen mit der Energiemenge, die nach MARCELIN<sup>8</sup> (Ann. de Physique 3. 120) Berechnung erforderlich ist, um dieselbe Menge HJ-Moleküle reaktionsfähig (aktiv) zu machen. Beide Energiemengen ergeben sich als identisch, d. h. die absorbierte Energie wird quantitativ zur Aktivierung der absorbierenden Moleküle verwendet. Entsprechend den von MARCELIN gewählten Bezeichnungen „kritische Energie“ für eine gewisse Energiemenge pro Grammolekül, die eine gewisse Menge Moleküle aktiviert, und „relative kritische Energie“, die den durchschnittlichen Energiezuwachs darstellt, der erforderlich ist, um alle inaktiven Moleküle reaktionsfähig zu machen, bezeichnet Vf. die Tatsache der Identität der absorbierten und der zur Aktivierung verwendeten Energie als „Gesetz der kritischen Wirksamkeit“, das auch bestätigt wird durch die Messungen verschiedener Autoren bei der photochemischen Zers. von  $H_2O_2$  und von Kobaltkaliumoxalat. Dieses Gesetz leistet folgendes: 1. Es erklärt die Tatsache, daß die „spezifische photochemische Wrkg.“ (WARBURG, Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1916. 314. 1918. 300; C. 1916. I. 962. 1918. II. 511) für eine Reihe sehr verschiedener Prozesse dieselbe Größenordnung hat. — 2. Es ermöglicht in manchen Fällen, die Lichtempfindlichkeit eines Prozesses im voraus zu berechnen, wenn sein Dunkel-Temp.-Koeffizient bekannt ist. — 3. Es gibt eine natürliche Erklärung der Tatsache, daß die Temp.-Koeffizienten der photochemischen Prozesse im allgemeinen sehr klein sind und manchmal mit der Wellenlänge wachsen. — 4. Es erklärt die Möglichkeit der Chemilumineszenz. — 5. Es erklärt die empirisch gefundene Regel, daß ein Prozeß, je weniger er für eine bestimmte Wellenlänge empfindlich ist, um so leichter der optischen Sensibilisierung für diese Wellenlänge zugänglich ist und umgekehrt. — Einige scheinbare Abweichungen vom Gesetz der kritischen Wirksamkeit können erklärt werden durch experimentelle Fehler, wie ungenügendes Rühren, oder Irrtümer über die Absorption der tatsächlich lichtempfindlichen Substanz. In anderen Fällen kann eine solche Diskrepanz begründet sein in der B. eines Lichtkatalysators, oder sie kann erklärt werden durch die — auch durch Beobachtungen des Vfs. (Ztschr. f. Photographie, Photophysik u. Photochemie 21.

141; C. 1922. III, 104) am ZnO und bei der Oxydation von HJ gestützte — Annahme, daß die absorbierte Strahlung in vielen Fällen quantitativ in Strahlung von viel kürzerer Wellenlänge umgewandelt wird. Die Abweichungen vom Gesetz sind dann der Tatsache zu verdanken, daß diese sekundäre Strahlung absorbiert wird nicht allein von der Substanz, deren Umwandlung hierdurch bewirkt werden soll, sondern auch durch andere Substanzen. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Math.-fys. Medd. 2. Nr. 3. 1—35. 1920. [Mai 1919.] Kopenhagen, Techn. Hochschule.)

BISTER.

**R. Lorenz und W. Herz, Das Verhältnis von Schmelzpunkt zu Siedepunkt.** Kritische Darst. der *Quotienten F./Kp.* Die Werte sind für die Elemente und eine großen Anzahl anorganischer und organischer Verbb. in Tabellen zusammengestellt. Bei den Elementen und organischen Verbb. liegt sowohl das Gesamtmittel als auch das Mittel der häufigsten Fälle für F./Kp. niedriger als der von LORENZ vorgeschlagene Wert 0,68 (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 94. 240; C. 1918. I. 1109). Bei den anorganischen Stoffen entspricht das Mittel gerade dieser Zahl. Faßt man alle Daten zusammen, so wird man als Wert für F./Kp. das Gesamtmittel 0,62 annehmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 51—60. 1/6. [7/3.] Breslau, Univ.) JU.

**B. C. Banerji und N. R. Dhar, Über Katalyse. XIV. Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle und ein Beispiel einer periodischen Reaktion.** (Vgl. DHAR, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 29. 1023; C. 1922. I. 397. DHAR u. MITTRA, Chem. News 123. 313; C. 1922. I. 1220.) Im Anschluß an frühere Unterss. (DHAR, Proc. Acad. Vet. Amsterdam 22. 570) haben die Vf. durch Verss. festgestellt, daß Ag, Pb, Ni, sowie Legierungen wie Messing, Münzsilber, Kupfernickel sich in Ggw. von Ferro- und Ferrisalzen in HNO<sub>3</sub> leichter lösen, wenn das Metall oder die Legierung sowie die Säure in Ruhe sind. Für Hg und HNO<sub>3</sub> wirkt Ferrosalz als Beschleuniger, während Ferri- und Mangano-salze die Rk. verzögern. Oxydationsmittel wie KMnO<sub>4</sub> und KClO<sub>3</sub> wirken verzögernd. Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Cu wird die Rk. sehr verzögert, wenn man die HNO<sub>3</sub> mit KNO<sub>3</sub> sättigt, während Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sie deutlich beschleunigt, Ferro- u. Ferrisalze beschleunigen die Rk., KClO<sub>3</sub> u. KMnO<sub>4</sub> verzögern sie. Bei Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Ag ist es ebenso, bei Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Hg beschleunigt FeSO<sub>4</sub> die Rk. während KNO<sub>3</sub> u. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sie verzögern. Bei Pb u. HNO<sub>3</sub> beschleunigen FeCl<sub>3</sub> und Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> die Rk. FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub> und Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beschleunigen die Lsg. von Ni in HNO<sub>3</sub>, während Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> die Rk. verzögert. Bei Münzsilber beschleunigen FeSO<sub>4</sub> und Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> die Rk., ebenso bei Cu-Ni-Legierung u. Messing. An einer Fe-Ni-Legierung wurde die Periodizität der Rk. experimentell nachgewiesen. Die Erklärung für die beschleunigende Wrkg. von Ferrosalzen auf die Rk. zwischen Metallen u. HNO<sub>3</sub> ist in der Red. von HNO<sub>3</sub> durch Ferrosalze zu salpetriger Säure zu suchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 73—80. 1/6. 17/11. Allahabad [Indien], Muir Central Coll.)

JUNG.

**C. G. Santesson, Über die Einwirkung von Giften auf einen enzymatischen Prozeß. 7. Mitteilung. Über Metallkatalyse und Katalasewirkung.** (6. vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 39. 236; C. 1920. III. 18.) Ebenso wie früher der Einfluß verschiedener Stoffe auf das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zersetzende Vermögen' von Froschmuskelskatalase wird jetzt der Einfluß auf einen metallischen Katalysator, das Argentum colloidal, studiert. Bei unveränderter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge ist die Quantität des Katalysators für den Effekt von Bedeutung. Das kolloidale Metall ist offenbar nicht in beliebig kleinen Mengen wirksam. Froschmuskelskatalase zeigt ähnliche, wenn auch weniger regelmäßige Verhältnisse. Temp. von 0,6—0,9° setzt die O<sub>2</sub> entwickelnde Wrkg. des Ag-Sols besonders anfangs mäßig herab, mit steigender Temp. geht der Effekt bedeutend in die Höhe. Kochen der Lsg. von Arg. colloidal während ein paar Minuten setzt die katalytische Kraft kaum merklich herab, während Froschmuskelskatalase

durch Temp. über 27° geschädigt wird, so daß ihre Wrkg. bei 60° gleich Null ist. Gewisse Salze führen in stärkeren Konz. eine Verfärbung, Entfärbung oder Ausflockung des kolloidalen Metalles herbei; die Erscheinung ist stets mit einer starken Herabsetzung oder sogar Vernichtung der Katalyse verbunden. Ohne Wrkg. waren auf die Katalyse NaCl, KFl,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ , KOH,  $K_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ , HCl,  $HNO_3$  u.  $H_2O_2$ . Sichtbare Veränderungen riefen hervor: KCl, KBr, KJ, KCN, KCNS,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ . Die meisten untersuchten Elektrolyte haben auf das kolloidale Ag mehr oder weniger energisch hemmend gewirkt. Vor allem in negativer Richtung ist der Einfluß der Elektrolyte auf das kolloidale Metall stärker als auf die Muskelkatalase, und mehrere Elektrolyte vernichteten in starken Lsgg. die Katalyse durch kolloidales Ag vollständig, was der Muskelkatalase gegenüber nur selten vorkommt.

Über die Wirkungsintensität der verschiedenen Elektrolytionen auf die Katalyse hat Vf. folgende Intensitätsreihen aufgestellt:

Kolloidales Ag	Muskelkatalase
Anionen (meist mit K verbunden):	$SO_4$ (531) < $HPO_4$ (461) < Fl (453) < $B_4O_7$
$SO_4$ (554) < OH (545) < $CO_3$ (540) < $ClO_3$	(431) < Cl (417) < $CO_3$ (398) < Br (372) <
(518) < $B_4O_7$ (511) < Fl (502) < $NO_3$ (481)	J (336) < OH (157) < $NO_3$ (155) < CN (72)
< $HPO_4$ (244) < Cl (146) < CN (138) <	< $ClO_3$ (39) < CNS (21)
Br (66) < CNS (12) < J (0)	

Kationen (mit Cl verbunden):

Na (148) < K (144) < Ca (52) < Ba (37) Ba (432) < K (417) < Ca (399) < Na (355)  
 (Skand. Arch. f. Physiol. 42. 129–82. Mai 1922. [5/10. 1921.] Stockholm, Karolin. Mediko-Chirurg. Inst.) ARON.

## B. Anorganische Chemie.

E. Moles und F. Gonzalez, *Neue Revision der Normaldichte des Sauerstoffs*. Vf. haben die frühere Arbeit von MOLES (Journ. de Chim. physique 19. 100; C. 1922. I. 489) fortgesetzt und zunächst die verschiedenen Methoden zur Darst. des  $O_2$  einer eingehenden Unters. unterzogen. 1. Die Zers. von  $KMnO_4$  durch Erhitzen im Vakuum ergibt ein stets mehr oder weniger mit  $CO_2$  verunreinigtes Gas, selbst wenn das Salz mit aller Sorgfalt umkristallisiert und vor Staub geschützt wird. Trockene Absorptionsmittel scheinen das  $CO_2$  nicht ganz vollständig zu absorbieren, völlig wirksam ist Barytwasser. Zur Beseitigung kleiner Mengen Ozon empfiehlt es sich, das Gas durch einen Quecksilbertropfen hindurchgehen zu lassen. Überleiten über Platinasbest scheint keinen größeren Vorteil zu besitzen. — 2. Die Zers. von  $KClO_4$ . Man soll nur bis zur Perchloratbildung, nicht bis zur vollständigen Zers. erhitzen, um die B. von Cl-Verbb. zu vermeiden. Das Gas wird durch Glaswolle filtriert, über KOH geleitet, durch Hg geschickt und mit  $P_2O_5$  getrocknet. — 3. Weniger vorteilhaft ist die Zers. von  $HgO$ , das nicht leicht rein zu erhalten ist. — 4. Die Zers. von  $Ag_2O$  erweist sich als vortreffliches Mittel zur Herst. von reinem  $O_2$ . Es enthält aber stets  $CO_2$ . Der  $O_2$  muß deshalb durch Barytwasser gereinigt werden. — 5. Die *elektrolytische* Methode wird in der üblichen Weise durch Elektrolyse von k. gesätt. Barytlauge mit Pt-Elektroden im Vakuum ausgeführt. (1,5–2 Amp.); der  $H_2$  wird aus dem Kathodenschenkel abgesaugt. Man läßt die Elektrolyse einige Stdn. gehen, ehe man das Gas benutzt. Die einzige Verunreinigung besteht in Spuren von  $H_2$ , die durch Überleiten über Pt-Asbest entfernt werden. — Die angeführten Methoden lassen sich im Vakuum bei Temp. unter 200° ausführen, dagegen sind die Umsetzungen von  $K_2Cr_2O_7$  mit konz.  $H_2SO_4$  und von  $BaO_2$  mit  $K_2Fe(CN)_6$  nicht geeignet, da sie zu hohe Temp. erfordern. Eine Verflüssigung und fraktionierte Dest. des Sauerstoffs ist nicht erforderlich.

Die D.-Bestst. wurden nach der „Ballonmethode“ nach dem im Genfer Laboratorium ausgearbeiteten Verf. und unter Berücksichtigung aller Korrekturen: Red. auf das Vakuum, Korrektur der geographischen Breite und Höhe, Korrektur für die Kontraktion der Ballons im Vakuum, Korrektur für die Kompressibilität ausgeführt. Die Gruppierung von 45 Bestst. nach den angewandten Methoden der Darst. ergibt für das Litergewicht:

Darstellung	Anzahl der Messungen	Mittel	$\Delta \times 10^{-4}$
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	19	1,42 890	-0,1
KClO <sub>3</sub> . . . . .	6	1,42 863	-2,0
HgO . . . . .	5	1,42 917	+1,6
Ag <sub>2</sub> O . . . . .	9	1,42 895	+0,2
Elektrolyse . . . . .	6	1,42 900	+0,5
Mittel . . . . .	45	1,42 893	

Die Gruppierung nach den Serien und die nach den Ballons ergibt dasselbe, so daß systematische Fehler wohl ausgeschlossen sind. Als Gesamtmittel für das Litergewicht des Sauerstoffs bei 0° und 760 mm und einer Breite von 45° folgt:  $L_0 = 1,42892$ . Diese Zahl stimmt mit den Neuberechneten Werten anderer Beobachter (l. c.) genau überein. Sie ist um  $0,9 \times 10^{-4}$  niedriger als die bisher angenommene 1,42905, was einen gewissen Einfluß auf die nach physikochemischer Methode bestimmten At.-Geww. ausübt. (Journ. de Chim. physique 19. 310—23. 31/12. 1921. [28/2. 1922.] Madrid, Lab. de investigaciones fisicas.) R. J. MEYER.

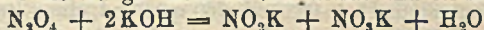
E. Moles, *Über die Normaldichte des chemischen Stickstoffs*. In einer früheren Mitteilung über die D. des Sauerstoffs (Journ. de Chim. physique 19. 100; C. 1922. I. 489) hat Vf. die Notwendigkeit einer Revision der Gasdichten im Hinblick auf die genaue Berechnung von Mol- und At.-Geww. betont. Die vorliegende Abhandlung enthält zunächst eine kritische Neuberechnung der D.-Bestst. des Stickstoffs von RAYLEIGH und RAMSAY (1894/95), LEDUC (1898) u. GRAY (1905). Unter Berücksichtigung der in der Unters. über den O<sub>2</sub> angeführten Korrekturen führen 29 nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführte Bestst. an Gasproben, die auf achtfach verschiedene Weise hergestellt wurden, zu dem Mittelwert:

$$L = 1,2507 \pm 0,0001$$

für das n. Litergew. des N<sub>2</sub> unter einer Breite von 45°. Vf. hat außerdem eine neue Best. ausgeführt. Hierbei wurde eine gewogene Menge N<sub>2</sub> aus Natriumazid, N<sub>2</sub>Na, durch Erhitzen im Vakuum auf 300° entwickelt und sein Volumen bestimmt. Schwierigkeiten macht hierbei die Wahl des Materials für das Zersetzungsrohr, da Natrium Glas, besonders aber Graphit, Eisen und Quarz angreift. Die 4 Bestst. ergaben für N<sub>2</sub> im Mittel 1,25062 in guter Übereinstimmung mit obigem Werte, doch will Vf. dies Ergebnis wegen der noch zu erheblichen Abweichungen der vier Einzelwerte nicht als endgültig betrachten. In bezug auf das Verhältnis N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> ergibt sich, wenn die D. des O<sub>2</sub> nach den sehr nahe übereinstimmenden Werten von RAYLEIGH, GRAY und MOLES zu 1,42891 angenommen wird, die Zahl 0,87523 und für das At.-Gew. des N unter Berücksichtigung der Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz ( $1 + \lambda = 1,00043$  [CHAPPUIS]): nach RAYLEIGH 14,012, nach GRAY 14,010, nach MOLES 14,011, nach LEDUC 14,009, im Mittel 14,010; jedoch ist der Wert für  $1 + \lambda$  noch nicht mit wünschenswerter Sicherheit bestimmt, so daß das Ergebnis noch nicht als abschließend angesehen werden kann. (Journ. de Chim. physique 19. 283—89. 31/12. [Sept.] 1921. Madrid, Lab. de Investigaciones fisicas.) R. J. MEYER.

E. Briner, S. Niewiazski und J. Wiswald, *Beitrag zum Studium der Oxydation des Stickstoffoxyds und der Wiedergewinnung der nitrosen Gase*. I. Vf. be-

sprechen einleitend das viel erörterte Problem der Nutzbarmachung der bei den verschiedensten technischen Prozessen entstehenden nitrosen Gase, durch Absorption in Lauge, wobei im wesentlichen Nitrit gebildet wird. Hierbei bildet bekanntlich der Mechanismus der Oxydation des *Stickstoffoxyds*, das als solches nicht absorbierbar ist, den Gegenstand zahlreicher Unterss. Während nach RASCHIG das *Salpetrigsäureanhydrid* bei dieser Rk. eine vermittelnde Rolle spielt, verläuft sie nach LUNGE direkt nach  $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  unter der Annahme, daß  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Gaszustande nicht beständig ist, sondern in  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zerfällt. Eine vermittelnde Stellung nimmt LEBLANC ein, der als Prod. des Gleichgewichts der nitrosen Gase im Gaszustande eine geringe Menge  $\text{N}_2\text{O}_4$  für beständig hält. Eine Bestätigung dieser Auffassung liegt in den neueren Arbeiten von BODENSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 24. 183; C. 1918. II. 333) und WOURTZEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 229; C. 1920. I. 852). Im Anschlusse hieran untersuchen Vff. zunächst den Vorgang der Absorption eines Systems  $\text{NO} + \text{NO}_2$  durch Alkalilauge bei Ggw. eines die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzenden verdünnenden indifferenten Gases (Stickstoff), wodurch die Möglichkeit gegeben ist, daß ein Teil des  $\text{NO}_2$  für sich auf die Lauge unter B. von Nitrat und Nitrit nach:



einwirkt. Hierbei würde ein Teil des  $\text{NO}$  ungenützt entweichen, und es ergäbe sich die Folgerung, daß um so mehr Nitrat gebildet würde, je stärker man  $\text{NO} + \text{NO}_2$  mit  $\text{N}_2$  verdünnt. Die experimentelle Prüfung dieser Annahme bildet das erste Kapitel der Unterss. Ohne auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung und des Ganges der Analyse einzugehen, sei hier nur mitgeteilt, daß die Ergebnisse die gemachte Voraussetzung bestätigen. Die mitgeteilten Zahlen lassen erkennen, dass bei einem Gasgemische von etwa je 50 Vol.-%  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  mit wachsender Verdünnung der Nitritgehalt in der Lauge ab- und der Nitratgehalt zunimmt, womit zugleich eine Verringerung der Gesamtausbeute an wiedergewonnenem  $\text{NO}$  verbunden ist. Dieses Resultat steht im Einklange mit der Auffassung von LEBLANC, nicht aber mit der von RASCHIG.

Im Kapitel II. behandeln die Vff. die interessante, wiederholt festgestellte Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation des *Stickstoffoxyds* mit sinkender Temp. wächst. (BODENSTEIN und MEINECKE, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1153; FORSTER und BLICH, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 2017; C. 1910. II. 1862). — Diese Begünstigung der Peroxydation durch Kühlung haben Vff. unter Anwendung von fester  $\text{CO}_2$  ( $-80^\circ$ ) und von fl. Luft ( $-190^\circ$ ) studiert. Unter diesen Umständen scheiden sich die höheren Oxyde  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  im festen Zustande ab, während  $\text{NO}$  in Folge seiner viel höheren Dampfspannung sich verflüchtigen und so leicht abtrennen läßt. Tritt nun bei der Peroxydation  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf, so sollte bei diesen tiefen Temp. und besonders bei Ggw. von  $\text{O}_2$  im Betrage, wie ihn die Rk.  $4\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}_4$  fordert,  $\text{N}_2\text{O}_4$  den Hauptanteil des kondensierten Prod. ausmachen. Das ist, wie die Verss. zeigen, nicht der Fall. Bei der Temp. der fl. Luft wurden stets hohe Beträge an  $\text{N}_2\text{O}_4$  gefunden, und zwar um so höhere, je längere Zeit die Abkühlung wirksam war. Die bei  $-80^\circ$  und bei  $-190^\circ$  ausgeführten Verss. ergeben außerdem, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Übergang zur fl. Luft als Kühlmittel noch stark erhöht wird. Bei dieser Temp. ist aber  $\text{N}_2\text{O}_3$  in der Gasphase überhaupt nicht mehr vorhanden, sondern nur  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}$ , die also die ausschließlichen Komponenten der Rk.  $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  bilden. Die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist eine sekundäre aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}$ . Hieraus erklärt es sich, daß der kondensierte Anteil stets  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  neben einander enthielt, und zwar letzteres immer in starkem Betrage, selbst wenn das angewandte Ausgangsgemisch reich an  $\text{NO}$  und arm an  $\text{O}_2$  war. — Nach der technischen Seite hat die Frage der Anwendung sehr tiefer Temp. mit ihrer die Oxydation be-



schnelligenden Wrkg. ein besonderes Interesse im Hinblick auf eine möglichst vollständige Wiedergewinnung der nitrosen Gase. Erfolgreiche Ergebnisse in dieser Richtung liegen bereits vor (GROS, C. r. d. l'Acad. des sciences 170. 811; C. 1920. IV. 120; BRINER und FRIDÖRI, Journ. de Chim. physique 16. 279; C. 1919. I. 9), doch wurden bisher Temp. unter  $-100^{\circ}$  nicht angewandt. Die Verss. der Vf. zeigen die außerordentliche Überlegenheit des Arbeitens bei der Temp. der fl. Luft. Bei einer Zirkulationsgeschwindigkeit von 50 l in der Stde. gewann man z. B. aus einem Gemisch von 96 Vol.-%  $N_2$ , 1% NO und 3%  $O_2$  97% des angewandten NO in Form von  $N_2O_4$  und  $N_2O_5$  zurück, obwohl das Gemisch nur 1.3 sec. in der Kühlschlange verweilte, während bei gewöhnlicher Temp. selbst nach 144 sec. Dauer der Rk. nur 42% wiedergewonnen werden konnten. Hierdurch ist das Mittel gegeben, selbst bei sehr verd. Gasgemischen, wie sie z. B. bei der Oxydation des  $N_2$  im Lichtbogen entstehen, eine annähernd vollkommene Nutzbarmachung des NO zu erreichen, vorausgesetzt, daß die technische Realisierung des Verf. sich als ausführbar erweist. (Journ. de Chim. physique 19. 290—309. 31/12. 1921. [1/2. 1922.] Genève, Laborat. de Chim. techn. et théor. de l'univ.) R. J. MEYER.

Wilhelm Manohot und Herbert Funk, *Über die Formen des Siliciums. II. Silicium aus Kupfersilicium.* (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 277; C. 1922. I. 1392.) Die früheren Verss. wurden auf *Kupfersilicium* ausgedehnt. Cu und Si wurden mit Na bei  $1500^{\circ}$  zusammengeschmolzen. Der erhaltene Regulus enthielt 11,5% freies Si, beim Auflösen verblieb ein Rückstand, dessen Si-Gehalt ebenfalls ermittelt wurde. Mit Flußsäure erhitzt, liefert der Regulus eine  $H_2$ -Menge, die einer Löslichkeit von 1,3% freiem Si entspricht. Bei einem 2. Vers. wurde der Regulus geschmolzen und in W. geworfen. Das durch Abschrecken erhaltene Prod. war bei fast gleicher Konz. in bedeutend stärkerem Grade in Flußsäure l. als das langsam abgekühlte. Bei dem Herauslösen des freien Si aus Cu-Si-Schmelzen werden meist ziemlich stark Si-haltige Präparate erhalten. Im ganzen lieferten die Cu-Si-Schmelzen das gleiche Bild wie die früheren Verss. mit Al- u. Ag-Schmelzen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 22—26. 1/6. [6/3.] München, Techn. Hochsch.) JUNG.

Y. Venkatarmiah, *Die Aktivierung von Wasserstoff durch stille elektrische Entladung.* Wasserstoff, der im Ozonisationsapp. der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wurde, zeigte Reduktionserscheinungen wie in statu nascendi. Vf. schließt daraus, daß Wasserstoff durch stille elektrische Entladung polymerisiert wird, wie Sauerstoff zu Ozon. (Chem. News 124. 323. 2/6. Vizianagram, [S. India], Maharajah's Coll.) JUNG.

W. E. Hughes, *Die Formen des elektrolytisch niedergeschlagenen Eisens und die Einwirkung von Säure auf die Struktur.* 1. Teil. *Niederschläge aus einem Chlorid-Bad.* Eine Anzahl von Verss. wurden ausgeführt, um die Bedingungen für die verschiedenen Strukturformen der *Eisenniederschläge* kennen zu lernen. Die aus Chloridbädern erhaltenen Ndd. zeigen Strukturen, die Variationen zweier allgemeiner Typen sind: des n. und des faserigen Typus; sie sind abhängig von den Niederschlagsbedingungen. Der faserige Typus ist charakteristisch für Ndd. aus sauren und aus bewegten Lsgg. Makroskopische Merkmale entsprechen den mkr. Befunden, was die Kontrolle während der Operation erleichtert. (Trans. Faraday Soc. 17. 442—451. Februar 1922.) JUNG.

Julius Meyer und Valentin Stაცყny, *Über einige Polysäuren von Elementen der Schwefelgruppe.* Zu der Klasse der *Heteropolysäuren* gehören auch die Verb., deren Anion aus 2 Säureanhydriden der 6. Gruppe des natürlichen Systems gebildet wird. Aus dieser Klasse konnten folgende Heteropolysäuren dargestellt werden. *Chromschwefelsäure*,  $H_2[CrO_3(SO_4)]$ , aus  $CrO_3$  und  $H_2SO_4$ . Die Salze dieser

Säure können nicht direkt, sondern nur auf Umwegen dargestellt werden. Das K-Salz, durch Erhitzen im Rohr von  $K_2SO_4$  und  $CrO_3$ , oder Zusammenschmelzen von  $KHSO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , ferner wurden Na-,  $(NH_4)$ -, Ba-, Sr- und Ca Salze hergestellt. *Chromselenensäure*,  $H_2[CrO_3(SeO_4)]$ , durch Auflösen von  $CrO_3$  in konz. Selenensäure; es wurden das K- und Ba-Salz hergestellt. Es wurde die Löslichkeit des  $CrO_3$  in  $H_2SO_4$  und  $H_2SeO_4$  verschiedener Konz. bestimmt, woraus sich ein Verf. zur Darst. eines reinen, sehr feinkristallinischen  $CrO_3$  ergibt. Der Nachweis der Exystenz der *Schwefelsäuren*,  $H_2[SeO_3(SO_4)]$  und  $H_2[SeO_2(SO_4)_2]$ , gelang durch thermische Analyse. Das K- und Ba-Salz der ersten Säure wurde durch Erhitzen des betreffenden Selenats mit  $SO_3$  im geschlossenen Rohr dargestellt, das K-Salz außerdem noch durch Zusammenschmelzen von  $KHSO_4$  und  $KHSeO_4$ . Aus  $MoO_3$  und  $H_2SO_4$  konnte die Säure  $H_2[MoO(SO_4)_2(MoO_4)]$  erhalten werden, eine entsprechende Selenäureverb. konnte nicht isoliert werden. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 1—21. 1/6. [13/3.] Breslau, Chem. Inst. d. Univ.) JUNG.

K. Bornemann † und F. Sauerwald, *Dichtemessungen von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung des flüssigen Zustandes*. II. Messungen nach dem Auftriebsverfahren. Die Systeme Cu-Sb, Cu-Zn und Cu-Al. (I. vgl. Ztschr. f. Metallkunde 14. 145; C. 1922. III. 116.) Die spezifischen Voll. von geschmolzenem Sb, Zn, Cu-Sb-, Cu-Zn- u. Al-Zn-Legierungen und von einigen festen Cu-Zn-Legierungen wurden bestimmt u. die Werte der Schwindungskoeffizienten berechnet. Die spezifischen Voll. der geschmolzenen Cu-Sb- und Cu-Zn-Legierungen sind kleiner als die aus der Mischungsregel berechneten, daraus wird auf das Bestehen der Verbb.  $Cu_3Sb$ , oder  $Cu_2Sb$  und  $Cu_2Zn$ , in fl. Zustände geschlossen. Bei den Al-Zn-Legierungen stimmen die berechneten mit den gefundenen Werten überein. (Ztschr. f. Metallkunde 14. 254—58. Juni. Breslau, Techn. Hochschule.) ZAPPNER.

Karl Gilbert, *Versuche über die Volumenänderung von binären Metallegierungen*. Eine Literaturübersicht zeigt, daß die Angaben über die Zus., den F. und den Ausdehnungskoeffizienten der in der zahnärztlichen Technik benutzten leichtfl. Metallegierungen sehr stark auseinandergehen. Vf. untersucht die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Legierungen mit folgenden Resultaten. Die *Sn-Pb-Legierungen* zeigen 2 Höchstwerte, einen beim Auskrystallisieren des Eutektikums, den zweiten beim Auskrystallisieren des im Überschuß zugesetzten Metalls. Bei *Sn-Bi-Legierungen* sinkt bei Sn-Überschuß der Ausdehnungskoeffizient beim F. des Eutektikums u. zeigt beim F. des Sn ein Maximum. Bei Bi-Überschuß verringert sich der Ausdehnungskoeffizient, sinkt beim Auskrystallisieren des Eutektikums unter 0, steigt bis zu einem konstanten Haltepunkt, um dann steil abzufallen. Außerdem zeigen die Sn-Bi-Legierungen auch bei gleichbleibender Temp. Kontraktion. Das Eutektikum Sn-Pb-Bi hat beim F. des Eutektikums ein Minimum, dann folgt ein Maximum u. wieder ein steiler Abfall. (Ztschr. f. Metallkunde 14. 245—53. Juni. Hamburg) ZAPPNER.

Gustav F. Hüttig und Bruno Kurre, *Über die Hydrate des Wolframtrioxyds*. Die angestellten Verss. beabsichtigten durch eine systematische Entwässerung von wasserreichen *Wolframtrioxydhydraten* alle im stabilen Zustande existenzfähigen Hydrate darzustellen und durch gleichzeitige Messungen von Zersetzungsdruck und -temp. ihre Affinitäten zu einander zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial wurden die gelbe und die weiße Wolframsäure benutzt. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt und durch ein Diagramm erläutert. Die Kurve für die *weiße Wolframsäure* läßt in keiner Weise auf das Bestehen irgendeiner chemischen Verb., also auch nicht auf die Existenz eines Wolframtrioxyddihydrates, schließen. Sie zeigt das Verb. einer *Adsorptionsverb.*, deren W.-Gehalt sich je nach den Umständen stetig ändern kann. In dem Zustandsdiagramm der *gelben Wolframsäure* ist sehr

auffallend, daß es sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzt, von denen der eine den Charakter einer Adsorptionsverb. zeigt, während der andere Erscheinungen wie beim Zerfall einer chemischen Verb. zeigt. Es entspricht der B. des Wolframtrioxydmonohydrats  $WO_3 \cdot 1H_2O$ . Vff. sind der Ansicht, daß hier ein doppeltes Überschneiden des Existenzgebietes einer Art Adsorptionsverb. mit dem Existenzgebiet einer reinen chemischen Verb.  $H_2WO_4$  vorliegt. Ein Vergleich der Existenzgebiete der weißen und gelben Wolframsäure untereinander gibt die Umwandlungsmöglichkeiten beider Verb. ineinander an. Bei einem Wasserdampfdruck von etwa 15 mm soll unterhalb  $76^\circ$  und oberhalb  $158^\circ$  die weiße Säure die stabilere sein, zwischen  $76-188^\circ$  die gelbe. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 122. 44—50. 1/6. [16/3.] Clausthal i. Harz, Bergakademie.)

JUNG.

**B. de Fleury**, *Die Rolle des Elastizitätsmoduls in der mechanischen Konstruktion*. Für die Nutzbarmachung neuer Metalle oder Legierungen u. die Beurteilung neuer Konstruktionsarten ist die Kenntnis des Elastizitätsmoduls der Metalle von Bedeutung. Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der Werte verschiedener Metalle. (Rev. de Métallurgie 19. 298—302. Mai.)

ZAPPNER.

## D. Organische Chemie.

**John Read und Eric Hurst**, *Die Überführung von Allylkohol in Glycerinchlor- und -bromhydrine*. Die Einw. von Chlor- bzw. Bromwasser auf Allylkohol lieferte  $\beta$ -Monochlor- und -bromhydrin, sowie  $\beta$ -Dichlor- und -bromhydrin, wobei sich die zusammengehörenden Mono- und Dihalogenhydrine verhältnismäßig einfach trennen ließen und anscheinend chemisch rein erhalten wurden.

Experimentelles. Ein mit Br beladener Luftstrom wurde in die eisgekühlte, gut gerührte Lsg. von ca. 10 g Allylkohol in ca. 600 g W. eingeleitet (vgl. READ und WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. London 117. 359; C. 1920. III. 276). Absorption trat sehr rasch ein, und die Operation wurde bis zum Auftreten einer bleibenden Bläugelbfärbung fortgesetzt. Es wurden dann immer weitere Anteile an Allylkohol zugefügt, und es bildete sich eine langsam zunehmende untere Flüssigkeits-schicht, hauptsächlich  $\beta$ -Dibromhydrin. Durch Titrationen wurde der Gehalt der Fl. an den beiden entstehenden Halogenhydrinen bestimmt. — Zur Darst. von  $\beta$ -Monobromhydrin,  $HOCH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2OH$ , wird die Rk. fortgesetzt, bis die Konz. der Substanz in der Lsg. 1—1,25-n. ist. Man kommt so auf 60% der theoretischen Ausbeute. Es wurde mit Soda neutralisiert, mit wasserfreiem  $Na_2SO_4$  bei  $30^\circ$  gesätt. und dreimal mit Ä. extrahiert. Man erhielt eine Mischung von — in einem Beispiel — 56% Mono- und 44% Dibromhydrin. Die Trennung geschah durch mehrmalige fraktionierte Dest. bei vermindertem Druck, wobei die Zersetzlichkeit bzw. Polymerisation des Monobromhydrins starke Verluste verursachte. Es wurden schließlich 2 Fraktionen erhalten:  $\beta$ -Monobromhydrin,  $C_3H_7O_2Br$ ,  $Kp_{21}$  136—138°;  $D_4^{20}$  1,7858 (Vakuum), farblose, viscosa Fl., beim Stehen schwach gelb, mischbar mit A., Ä. und Aceton, teilweise mischbar mit Bzl. und W. —  $\beta$ -Dibromhydrin,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2OH$ ,  $Kp_{20}$  111—114°,  $D_4^{20}$  2,1197 (Vakuum), schwere Fl. mit reizendem Geruch, auch bei längerem Stehen farblos. Mischbar mit A., Ä., Aceton u. Bzl., wl. in W. Bessere Ausbeuten an Dibromhydrin wurden bei Verminderung der Wassermenge und durch Zugeben des Br aus einer Bürette erhalten. — Die Einw. von Chlorwasser auf Allylkohol verlief analog der von Bromwasser, nur machten sich infolge Stärke der Rk. störende Nebenrkk. geltend. Dadurch wurden auch zur Trennung der beiden Chlorhydrine mehr Fraktionierungen notwendig als oben, was ebenfalls die Ausbeute ziemlich beeinträchtigte. —  $\beta$ -Monochlorhydrin,  $CH_2OH \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ ,  $Kp_{19}$  122,5—123,5°;  $D_4^{20}$  1,3416,  $D_4^{20}$  1,3241 (Vakuum). Das Verhältnis des Molekularradius zu dem von W. beträgt 1,67. Mischbar mit A., Ä. u. Aceton, teilweise mischbar mit Bzl. u. W. Mit letzterem langsam verd. ergab

zunächst vollständige Mischbarkeit, dann eine Trübung, die verblieb, bis eine verhältnismäßig große Wassermenge zugefügt war — genau wie beim Monobromhydrin. — Ein beim Fraktionieren erhaltener höher sd. Anteil bestand vielleicht aus isomeren Monochlorhydrinen. —  $\beta$ -Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $K_p_{115}$  81—81,5°;  $D_4^{20}$  1,3745,  $D_4^{20}$  1,3534 (Vakuum). Dieselbe Mischbarkeit und sonstigen Eigenschaften wie beim Dibromhydrin. Verhältnis des Molekularradius zu dem von W. ist 1,74. (Journ. Chem. Soc. London 121. 989—99. Juni. [31/3.] Sidney, Univ.) BE.

André Dubosc, *Die Propionsäure, ihre Salze, Ester und Abkömmlinge*. (Vgl. Rev. des produits chim. 25. 223; C. 1922. III. 243) Es werden die verschiedenen Chlorbrompropionsäuren, Jodpropionsäuren, die Cyanpropionsäure und die Nitropropionsäure, ihre Salze u. Ester besprochen. — Im Schlußteile werden besprochen die Dinitrotribrompropionsäure, die  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Propionsulfonsäure, die Sulfopropionsäure und die Acetylpropionsäure. (Rev. des produits chim. 25. 261—62. 30/4. 297—98. 15/5.) RÜHLE.

Samuro Kakinohi, *Untersuchungen über die physikochemischen Eigenschaften des Phospholipins*. I. Die Fällung von Lecithinhydrolysol durch Elektrolyse. Das verwendete Lecithin wurde aus Rindergehirn oder Eidotter auf die von MAC LEAN angegebene Weise hergestellt. Die wss. Lsgg. wiesen im Elektrophoresevers. negative Ladung auf. Wurden zu 2 ccm einer 0,5%ig. Lecithinlg. 2 ccm Salzlg. hinzugefügt, so trat bei einwertigen Kationen niemals eine Fällung ein. Zweiwertige Kationen fällen das Lecithin in dem größten Konzentrationsbereiche, und zwar  $\text{Ca}^{++}$  zwischen 1 Mol. und 0,02 Mol.,  $\text{Ba}^{++}$  zwischen 0,5 Mol. und 0,025 Mol. und  $\text{Mg}^{++}$  zwischen 1 Mol. und 0,04 Mol. Die Fällungszone des  $\text{Al}^{+++}$  ist äußerst eng und erstreckt sich von 0,55/3200 Mol. bis 0,35/6400 Mol. In Ggw. mehrwertiger Anionen nimmt der Schwellenwert für die fällende Wrkg. des  $\text{Al}^{+++}$  zu, und zwar um so mehr, je höher die Valenz des verwendeten Anions ist. Allein oder in Ggw. von KCl ist die zur vollkommenen Fällung des Lecithins eben ausreichende  $\text{Al}$ -Konz. 0,95/6400 Mol. In Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  reicht hierzu 0,6/6400 Mol.  $\text{AlCl}_3$ . Wird hingegen das  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  kombiniert, so steigt seine eben vollwirksame Konz. bei  $m/256$  KCl auf 1,2/6400 m, bei  $m/32$  KCl auf 1,7/6400 m.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  erhöht bereits in einer  $m/4096$  Konz. den Schwellenwert des Albumins auf 1,2/6400 Mol. Während also gleichgeladene Ionen sich in ihrer Wrkg. gegenseitig unterstützen, antagonisieren sich Ionen mit entgegengesetzten Ladungen auch in ihrer fällenden Wrkg. In beiden Fällen hängt der Grad der Wrkg. von der Wertigkeit der betreffenden Ionen ab. Die fällende Wrkg. von HCl auf das Lecithin wird durch gleichzeitig anwesendes KCl (vermutlich infolge der Cl<sup>-</sup>-Wrkg.) herabgesetzt, durch  $\text{CaCl}_2$  hingegen (vermutlich durch das  $\text{Ca}^{++}$ -Ion) gefördert. Die von verschiedenen Autoren vertretene Anschauung betreffend einen Antagonismus zwischen Ionen gleicher Ladung wird vom Vf. abgelehnt. (Journ. of Biochem. 1. 165—74. Tokyo, Imp. Univ.) NEUSCHLOSZ.\*\*

P. A. Levene und L. A. Mikeska, *Über eine mögliche Asymmetrie aliphatischer Diazoverbindungen*. II. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 45. 593; C. 1921. III. 100.) Die Existenz des opt.-akt. Diazobernsteinsäurediäthylesters wurde gestützt durch B. ebenfalls opt.-akt. Verb. bei der Umwandlung sowohl in das Oxyderiv. als in Br- und Cl-Derivv. des Bernsteinsäureesters. (Journ. Biol. Chem. 52. 485—94. Juni. [7/4.] ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL

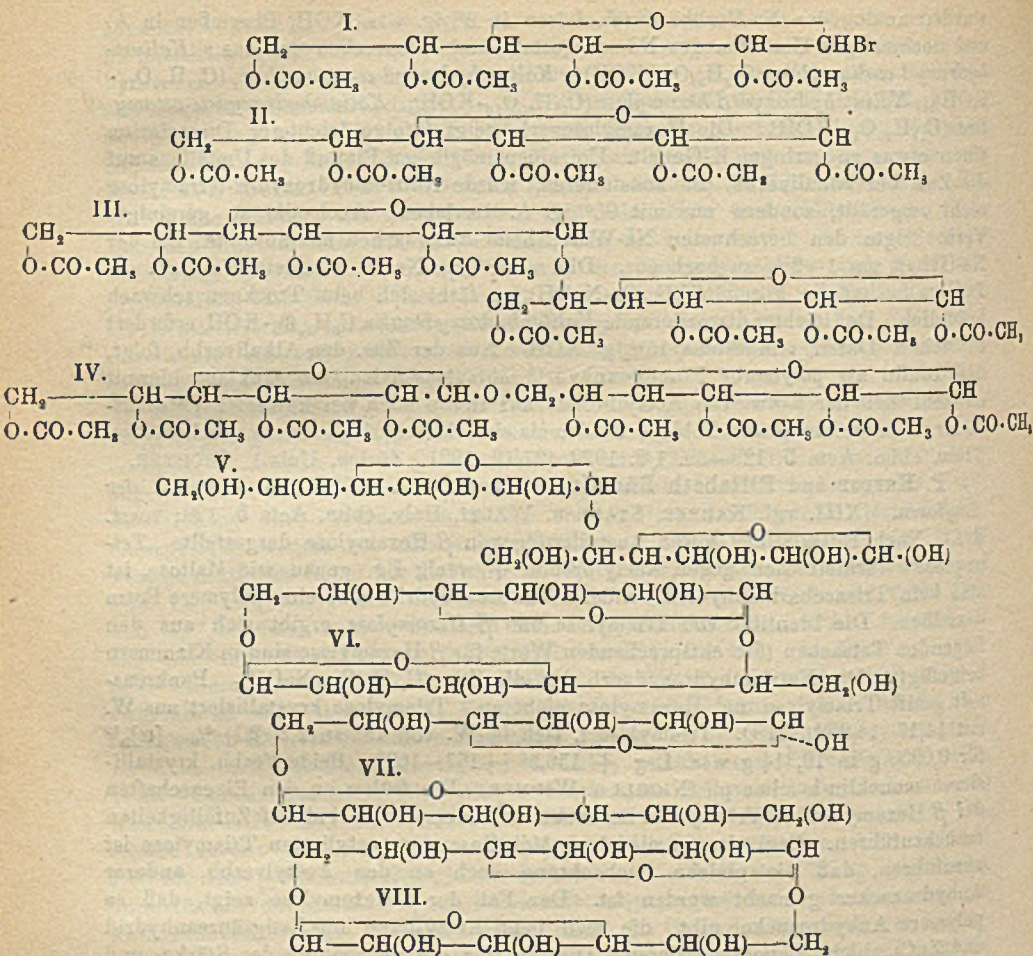
Alexander Findlay und Vernon Harcourt Williams, *Mitteilung über die elektrolytische Reduktion der Glucose*. (Trans. Faraday Soc. 17. 453—56. Februar. — C. 1921. III. 864.) JUNG.

P. Karrer, Max Staub und A. Wälti, *Polysaccharide*. XIII. *Zur Kenntnis des Inulins und der Alkalihydroxydverbindungen der Anhydrozucker*. (XII. vgl. KARREER, Helv. chim. acta 4. 994; C. 1922. III. 428.) Die K-Verbb. der Amylosen

wurden analog den Na-Verbb. durch Lösen in 9%ig. wss. KOH, Eingießen in A. und nochmaliges Umfällen des Nd. dargestellt und entsprechen der Zus.: *Kaliumhydroxyd- $\alpha$ -diamylose* ( $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH$ ), *Kaliumhydroxyd- $\alpha$ -tetramylose* ( $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH$ ), *Kaliumhydroxyd- $\beta$ -hexamylose* ( $C_{14}H_{20}O_{10} \cdot KOH$ ), *Kaliumhydroxyd- $\alpha$ -octamylose* ( $C_{14}H_{20}O_{10} \cdot KOH$ ). Die Hexamyloseverb. zeigt infolge leichter Dissoziation einen etwas zu geringen K-Gehalt. Um einen möglichen Einfluß des Umfällens auf die Zus. der Alkaliverbb. zu konstatieren, wurde Natriumhydroxyd- $\alpha$ -tetramylose nicht umgefällt, sondern nur mit 96%ig. A. verrieben. Auch die so gereinigte Verb. zeigte den berechneten Na-Wert; beim Auswaschen mit absol. A. fiel der Na-Gehalt um 1–2% zu hoch aus. Die mit 8%ig. NaOH bereitete *Na-Verb. des Inulins* besitzt die Formel ( $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ )<sub>x</sub> u. färbt sich beim Trocknen schwach bräunlich. Das leichter dissoziierende *Kaliumhydroxydinulin*  $C_6H_{10}O_5 \cdot KOH$  erfordert zu seiner Darst. mindestens 15%ig. KOH. Aus der Zus. der Alkaliverbb. folgt, daß Inulin als polymeres Fructoseanhydrid aufzufassen ist. Im Einklang hiermit entsteht bei der Einw. von Acetylbromid auf Inulin auch bei kürzester Versuchsdauer u. einer Temp. von 0° bis +5° niemals ein Disaccharid, sondern nur Fructose. (Helv. chim. Acta 5. 129–39. 1/2. 1922. [27/12. 1921.] Zürich, Univ.) RICHTER.

P. Karrer und Elisabeth Bürklin, *Polysaccharide*. XIV. *Zur Kenntnis der Amylosen*. (XIII. vgl. KARRER, STAUB u. WALTI, Helv. chim. Acta 5. 129; vorst. Ref.) Nach PRINGSHEIM durch Acetylierung von  $\beta$  Hexamylose dargestellte „Triamylose“ verhielt sich gegen Acetylbromid + wenig Eg. genau wie Maltose, ist also kein Trisaccharidanhydrid, sondern Maltoseanhydrid oder eine polymere Form desselben. Die Identität von Triamylose und  $\beta$ -Hexamylose ergibt sich aus den folgenden Tatsachen (die entsprechenden Werte für  $\beta$ -Hexamylose sind in Klammern beigefügt). Die Natriumhydroxydverb. hat die Zus. ( $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ )<sub>x</sub>. Pankreassaft greift Triamylose und Hexamylose nicht an. Triamylose krystallisiert aus W. mit 14,17 (14,26)% H<sub>2</sub>O. Triamylose l. sich in W. von 18° zu 2,2 (2,1) %.  $[\alpha]_D^{19}$  für 0,0900 g in 10,314 g wss. Lsg. + 156,5° (+157–158°). Beide Verbb. krystallisieren monoklin-hemimorph (NIGGLI u. WIDMER). Die früher an den Eigenschaften der  $\beta$ -Hexamylose u. Triamylose beobachteten Unterschiede sind auf Zufälligkeiten der zurückzuführen. Bzgl. des zu niedrigen Mol.-Gew. der acetylierten Triamylose ist anzuführen, daß die gleiche Beobachtung auch an den Acetylverb. anderer Anhydrozucker gemacht worden ist. Der Fall der  $\beta$ -Hexamylose zeigt, daß es polymere Anhydrozucker gibt, die sich beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und ZnCl<sub>2</sub> nicht depolymerisieren. Dies ist für die Beurteilung der Stärke- und Celluloseacetylierung von Bedeutung. (Helv. chim. Acta 5. 181–87. 15/3. [1/1.] Zürich, Univ.) RICHTER.

P. Karrer und Alex. P. Smirnoff, *Polysaccharide*. XV. *Die Konstitution der Diamylose und des der Cellulose zugrunde liegenden Anhydrozuckers (Cellosan)*. (XIV. vgl. KARRER und BÜRKLIN, Helv. chim. Acta 5. 181; vorst. Ref.) Die Brauchbarkeit der früher (vgl. Helv. chim. Acta 5. 124; G. 1922. I. 1332) beschriebenen Methode der Spaltung von Anhydrozuckern mit PBr<sub>5</sub> zur Konstitutionsermittlung wurde an mehreren Beispielen nachgewiesen. So wurde *Aceto-1-bromglucose* (I.) aus *Pentaacetylglucose* (II.) und *acetylierter Cellobiose* (III.) erhalten; *acetylierte Maltose* (IV.) liefert dagegen der Erwartung gemäß *Aceto-1,6-dibromglucose* und *Aceto-1-bromglucose*. Die Trennung dieser beiden Prodd. von den immer in erheblicher Menge entstehenden öligen Isomeren und Zersetzungsprodd. gelingt auf Grund ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens durch fraktionierte Fällung der Ä.-Lsg. mit Lg. Schwieriger ist der Nachweis von *Aceto-1,6-dibromglucose* neben *Aceto-bromglucose*. Aus acetylierter Cellulose enteteht bei der PBr<sub>5</sub>-Spaltung *Aceto-1,6-dibromglucose*, aber keine *Aceto-1-bromglucose*. Ist daher Cellulose polymeres Anhydrid der Cellobiose (V.), so muß das Cellobioseanhydrid (Cellosan) Formel VI.



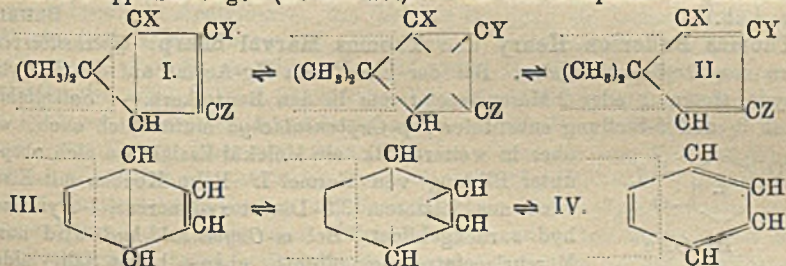
besitzen. Andere Celluloseformeln sind mit diesem Befund nicht vereinbar. Formel VI erklärt, weshalb bei der Spaltung methylierter Cellulose wohl 2,3,6-Trimethylglucose, aber keine Tetramethylglucose auftritt. Cellosan ist aber auch das Anhydrid der Maltose (VII.). Hierdurch wird verständlich, daß bei der nur durch energische Mittel zu bewerkstellenden Hydrolyse der Cellulose niemals mehr als 50–60% Cellobiose erhalten werden können, da die gebildete Maltose unter diesen Bedingungen völlig zerstört werden muß. *Acetylierte Diamylose* u. *acetylierte Stärke* liefern mit  $\text{PBr}_5$  Aceto-1,6-dibromglucose. Hieraus folgt für Diamylose als wahrscheinlichste Formel VIII. Sie erklärt, daß aus Diamylose und Stärke 100% Maltose erhalten werden können und daß diese Verbb. leichter hydrolysierbar sind als Cellulose. Bemerkenswert ist die Einfachheit der pflanzlichen Kohlenhydratsynthese. Aus dem Grundkörper Maltose kann durch einfache Anhydrierung je nach den Bedürfnissen Gerüstsubstanz oder Reservestoff geschaffen werden. (Helv. chim. Acta 5. 187–201. 15/3. [2/2.] Zürich, Univ.)

RICHTER.

P. Karrer, *Untersuchungen über polymere Kohlenhydrate*. Zusammenfassender Bericht, insbesondere über eigene Arbeiten (*Stärke* u. *Amylosen*, *Methylierung* der *Stärke*, *Acetylbromidspaltung* von *Stärke* und *Amylosen*, *Alkalamylosen* u. *Alkali-*

stärke, Glykogen, Inulin, Cellulose) (vgl. Helv. chim. Acta 5. 129 ff.; vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 85—90. 21/2. [14/1.] Zürich, Chem. Inst.) BUGGE.

Christopher Kalk Ingold, *Die Struktur des Benzolkerns*. Teil I. *Intra-nucleare Tautomerie*. Vf. tritt dafür ein, daß die zuerst von DEWAR (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1866—67. 84) aufgestellte *Benzolformel* mit Brückenbindung (III.) als eine wesentliche Phase des tautomeren Systems anzusehen ist, aus dem der Benzolkern besteht. In früheren Veröffentlichungen (FARMER und INGOLD, Journ. Chem. Soc. London 117. 1362; C. 1921. I. 490. FARMER, INGOLD und THORPE, Journ. Chem. Soc. London 121. 128; C. 1922. III. 491) war gezeigt worden, daß für gewisse Cyclopentadienderivv. „intraannulare Tautomerie“ angenommen werden muß, d. h. daß zur Erklärung ihrer Eigenschaften die beiden Formeln I. und II. notwendig sind. Dieselbe Annahme ist auch für den Benzolkern als Arbeitshypothese plausibel, so daß — in beiden Fällen analog — Formeln mit endocyclischen Doppel-, bezw. Brückenbindungen (I. und III.) über eine hypothetische zentrische Phase im ständigen intraannularen Valenzaustausch stehen mit Formeln mit gewöhnlichen Doppelbindungen (II. und IV.). — An den Hauptkern des Benzolkerns



beweist Vf. die Zulässigkeit seiner Hypothese. Die Umwandlung des benzenoiden in den chinoiden Typus wird erklärt durch Addition von 2 Hydroxylgruppen und darauffolgende Abspaltung von W., die z. B. beim Hydrochinon an der Brückenbindung (analog III.), beim Brenzcatechin an einer der Doppelbindungen der KEKULÉschen Formel (analog IV.) erfolgt. Die Tautomerie von Antron mit Anthranol wie auch der Mechanismus der Red. von Antron zu Anthracen zwingt bekanntlich zu der Annahme einer Brückenbindung im mittleren Ring des Anthracenkerns. — Phenol kuppelt mit Diazoniumsalzen in der Brückenform, und in längerer Ausführung werden mehrere seiner Rkk. nach obigem Schema erklärt. Ebenso kann letzteres wertvolle Anwendung finden beim Verständnis der irreversiblen Isomerisationen, die schließlich zur Substitution in p-Stellung führen (z. B. Methylanilin zu p-Toluidin), u. des Einflusses schon vorhandener Gruppen auf die Direktion neu in den Benzolkern eintretender. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1133—43. Juni. [21/1.] South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technol.) BEHRE.

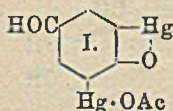
Frederick George Mann und William Jackson Pope, *Die Sulfolimine, eine neue Klasse organischer vierwertigen Schwefel enthaltender Verbindungen*. Vf. untersuchen die Rk. von *Na-p-Toluolsulfonchloramid* (= Chloramin T),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Na} : \text{NCl}, \text{H}_2\text{O}$ , mit Alkylsulfiden auf Grund eines Befundes von H. S. RAPER, daß  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid sich mit Chloramin T zu einer Verb. der Konst.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{N} : \text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ , kondensierte. Hierbei wird der S des Alkylsulfids vierwertig, und Vf. schlagen für die Gruppe  $>\text{S} : \text{NH}$  den Namen *Sulfolimin* vor. Höher chlorierte Diäthylsulfide gingen die Kondensationsrk. nicht ein, wohl aber führte Triphenylarsin zu einer Doppelverb. von  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{N} : \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , mit p-Toluolsulfonamid.

Experimentelles. 3 g *Methyläthylsulfid*, mit k. konz. wss. Lsg. von 10 g Chloramin T geschüttelt, ergaben *Methyläthylsulf-p-toluolsulfonylimin*,  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{S} :$

N·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>. Aus h. Bzl. feine weiße Nadeln, F. 133° (korr.). — Aus Diäthylsulfid entsteht Diäthylsulfin-*p*-toluolsulfonylimin, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, weiße kristallische Platten, F. 144° (korr.). Beide Verb. sind ll. in Cblf., l. in k. A., swl. in k. Bzl., unl. in h. Ä. oder PAc. — β,β'-Dichlordiäthylsulfon-*p*-toluolsulfonylimin, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>N : S(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>. Aus h. A. feine weiße Nadeln, F. 144,5° (korr.). — Dibenzylsulfon-*p*-toluolsulfonylimin, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>. Aus h. Bzl. weiße Nadeln, F. 193° (korr.). Bei der Hydrolyse mit h. W. oder verd. HCl geben diese Verb. *p*-Toluolsulfonamid. — Diäthylendisulfid kondensiert sich mit Chloramin T zu Diäthylsulfon-*p*-toluolsulfonylimin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·SO<sub>2</sub>N : S(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·S : N·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>. Unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, l. in h. Anilin und Nitrobenzol. Weißes Pulver, beginnende Dunkelfärbung bei 165°, vollständige Zers. bei 200°. — Mit Chloramin T geht Triphenylarsin zusammen zu der Verb. C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>As<sub>2</sub> = 2 CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>N : As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Lange, weiße Nadeln aus W., F. 176,5° (korr.). Bei der Hydrolyse entsteht *p*-Toluolsulfonamid und Triphenylarsoniumhydroxyd. — Mit Dimethylamin oder β-Thiotolen reagierte Chloramin T nicht. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1052—55. Juni. [4/5.] Cambridge, Univ. Chem. Lab.)

BEHRLE.

Thomas Anderson Henry und Thomas Marvel Sharp, Quecksilberverbindungen von Oxybenzaldehyden. Bei der Einw. von Hg-Acetat auf die 3 Oxybenzaldehyde treten 1 oder 2 Mercuriacetatreste in den Benzolkern. — Salicylaldehyd wird in 3- und 5-Stellung substituiert, *p*-Oxybenzaldehyd mutmaßlich auch, wobei aber in weiterer Rk. ein Molekül Essigsäure sich abspaltet unter Bildung von Formel I. Beim Kochen mit Eisessig wird aus letzterem 3,5-Diacetoxymercuri-4-oxybenzaldehyd zurückgebildet. Bei *m*-Oxybenzaldehyd wird nur ein Mercuriacetatrest eingeführt, ebenso bildet Salicylaldehyd



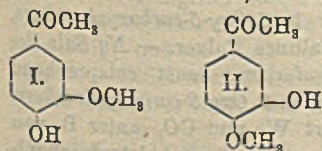
ein monomercuriertes Deriv., das aber nicht rein erhalten wurde. Die neuen Mercuri-verb. bilden wl. Na-Salze, von denen die der *o*- und *m*-Reihe den Bacillus typhosus innerhalb 5 Min. in 0,034, bezw. 0,002% ig. Lsg. töten, während eine 0,053% ig. Lsg. der *p*-Verb. dazu 25 Min. braucht.

Experimentelles. Zur Darst. der Hg-Verb. wird 1 Mol. des Oxybenzaldehyds in 50% ig. A. gel. und mit 1 oder 2 Mol. Mercuriacetat in 50% ig. A. + 1% Eg. unter Rückfluß gekocht, bis sich nichts kristallinisches mehr abscheidet. Bei der *m*-Verb. muß die Lsg. hierzu erst konz. werden. Die Verb. scheiden sich rein ab und können aus Eg., bezw. die *m*-Verb. aus A. und 5% Eg. umkristallisiert werden. — 3,5-Diacetoxymercuri-2-oxybenzaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Hg<sub>2</sub>. Farbloses Pulver aus kleinen verdrehten Würfeln, F. 133° (korr., Zers.). Unl. in den meisten Lösungsm., wl. in Acetal. — Alkalien verseifen zu 3,5-Dihydroxymercurisalicylaldehyd, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>. Gelber Nd., dunkelt beim Erhitzen, schm. nicht bis zu 300°. — Verd. HCl führt das Na-Salz über in 3,5-Dichlorodimercurisalicylaldehyd, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>. Färbt sich dunkel bei 260°, sintert bei 270°, schm. nicht bis 310°. Mit J in KJ geht das Diacetoxyderiv. über in 3,5-Dijodsalyicylaldehyd, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. F. 107,5°. Identisch mit dem synthetisch nach SEIDEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] 59. 114; C. 99. I. 837) hergestellten Prod. — Phenylhydrazon. Gelbe Nadeln, F. 172,5 bis 173,5° (korr.). — KMnO<sub>4</sub> oxydiert zu 3,5-Dijodsalyicylsäure, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, F. 225° (Zers., korr.). — In der Mutterlauge der obigen Darst. war wohl noch ein Monomercurideriv. enthalten, ließ sich aber nicht rein isolieren. — 4,5-Anhydro-3-acetoxymercuri-5-oxymmercuri-4-oxybenzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub> (I). Farbloses Pulver winziger Würfel ohne bestimmten F. — Daraus mit h. Eg. 3,5-Diacetoxymmercuri-4-oxybenzaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Hg<sub>2</sub>. Farblose, glänzende Platten, schm. nicht bis 300°. — 3,5-Dioxymercuri-4-oxybenzaldehyd, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>. Dunkelgrauer Nd. — 3,5-Dichlorodimercuri-4-oxybenzaldehyd, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>. — Die Anhydroverb. bildet mit J in KJ-Lsg.



*3,5-Dijod-4-oxylbenzaldehyd*,  $C_7H_4O_2J_2$ . Farblose Nadeln, F. 206,5° (korr., Zers.). PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2412) gibt 198—199° an. — *3,5-Dijod-4-oxylbenzoesäure*. F. je nach Art des Erhitzens 248—261° (korr., Zers.). PAAL gibt 237°. — *Acetoxymercuri-m-oxylbenzaldehyd*,  $CH_3 \cdot COO \cdot Hg \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$ . Farblose Nadeln, F. 185—186° (korr., Zers.), gelb l. in NaOH. — *Jod-m-oxylbenzaldehyd*,  $C_7H_5O_2J$ . Aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 159—160°, reizt sehr stark zum Niesen. *Jod-m-oxylbenzoesäure*, schm. über 233° zu einer dunklen Fl., nicht identisch mit 6-Jod-3-oxylbenzoesäure (LIMPRICHT, LIEBIGS Ann. 263. 234). (Journ. Chem. Soc. London 121. 1055—60. Juni. [10/5.] Wellcome Chem. Research Lab.) BEHRLE.

Wilhelm Schneider und Edgar Kraft, *Sulfoessigsäure als Kondensationsmittel*. IV. *Isoacetovanillon*. (III. vgl. SCHNEIDER u. KUNAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2302; C. 1922. I. 98.) Bei Einw. von Sulfoessigsäure auf Guajacol wie auf Anisol (SCHNEIDER u. SEEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2298; C. 1922. I. 98) entsteht bei längerer Einw. eine analoge 4-Methylpyryliumverb. (vgl. SCHNEIDER u. VOLLRATH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1499; C. 1921. III. 474), dagegen als primäres Prod. ein Acetylderiv., das bei der Spaltung ein Isomeres des aus Guajacol mit Acetylchlorid, bezw. Eg., Chlorzink u.  $AlCl_3$  entstehenden Acetovanillons (I.) (TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2859; C. 92. I. 32; OTTO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2869; C. 92. I. 93) lieferte. Da es durch Methylierung in Acetoveratron über geht, ergibt sich Eintritt der Acetylgruppe in p-Stellung zum Methoxyl des Guajacols unter B. von Isoacetovanillon (II.). Im Gegensatz zum Pyrogalloldimethyläther-1,3 (BRAND u. COLLISCHONN, Journ. f. prakt. Ch. 103. 333; C. 1922. III. 497) reagiert Guajacol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von sehr geringen Mengen konz.  $H_2SO_4$  nicht unter Ketonbildung, sondern nur unter B. des Acetats, Anisol wird dabei kaum verändert. Die Darst. der Ketone gelingt in beiden Fällen nur bei Ggw. erheblicher Mengen Sulfoessigsäure bei niedriger Temp. Beim Pyrogalloldimethyläther-1,3 macht neben dem p-ständigen Methoxyl die Nachbarachse des zweiten Methoxyls das eine H besonders beweglich. — *3-Acetyl-3,4-dioxyacetophenonmonomethyläther-4* (*Acetylisoacetovanillon*),  $C_{11}H_{10}O_4$ . Beim Eintragen von Guajacol in ein durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  bereitetes Acetylierungsgemisch, Eingießen nach ca. 5 Stdn. in W., Ausäthern und Dest. im Vakuum. Zunächst dest. beträchtliche Mengen Acetylguajacol, dann honigähnliches erstarrendes Öl,  $Kp_{18}$  195—200°. Aus sd. W. mit Tierkohle Blättchen oder Nadeln, F. 66°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl., zl. in sd. W. Auch bei längerem Kochen keine merkliche Verseifung im Gegensatz zum Acetylacetovanillon (NEITZEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2366; C. 92. I. 33). — *3,4-Dioxyacetophenonmonomethyläther-4*



(*Isoacetovanillon*),  $C_9H_{10}O_3$  (II), beim Kochen des Acetylderiv. mit wss. Alkalilauge. Mit  $H_2SO_4$  Nd., Rest mit  $(NH_4)_2SO_4$  ausgesalzen. Aus W. mit 1 Mol.  $H_2O$ , F. unscharf 66—69°. Verwittet im Exsiccator, bei 80° getrocknet wasserfrei, F. 91°. Aus Ä. mit Lg. oder PAe. kristallisiert fälltbar.

In konz. HCl oder  $H_2SO_4$  gelb l., in konz.  $HNO_3$  rot.  $FeCl_3$  färbt genügend konz. Lsgg. blauviolett. Beim Kochen mit überschüssigem  $FeCl_3$  kein dem Dehydrodiacetovanillon ähnlicher, wl. Nd. — *Oxim*,  $C_9H_{11}O_3N$ , beim Kochen mit  $NH_2OH$  in wss. A. Aus wenig h. W. feine Nadeln, F. 138°. — *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{13}O_3N_3$ , aus h. W., F. 206°. Beim Schütteln von Isoacetovanillon mit 20% ig. NaOH und  $(CH_3)_2SO_4$  B. von Acetoveratron, das mit wss.  $KMnO_4$  zu Veratrum säure oxydiert wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1892—99. 17/6. [12/4.] Jena, Chem. Inst. d. Univ.)

BENARY.

Edward Johnson Wayne und Julius Berend Cohen, *Die Aldehydosalicylsäuren und ihre Derivate*. Bei der Einw. von  $CHCl_3$  und NaOH auf Salicylsäure

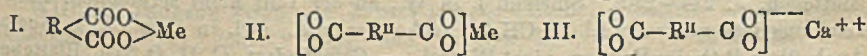
nach TIEMANN und REIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1268) entsteht hauptsächlich 5-Aldehydo- neben 3-Aldehydosalicylsäure. Die Trennung wird besser durch 2malige Krystallisation aus A., in dem die 5-Säure viel weniger l. ist als die 3-Säure, ausgeführt als mittels  $\text{NaHSO}_3$ . — 2-Oxy-5-aldehydobenzoesäuremethylester, mittels  $\text{CH}_3\text{J}$  über das Ag-Salz; F. 82—83°, schwach rötlichgelbe Nadeln, beim Reinigen über die Disulfitverb. farblos. — Äthylester, F. 75°. — 2-Oxy-3-aldehydobenzoesäuremethylester, F. 87°. — 2-Methoxy-5-aldehydobenzoesäuremethylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Mittels Methylsulfat. F. 86—87°, aus W. farblose, seidene Nadeln: Unl. in Sodalg. — Phenylhydraxon, aus A. schwachgelbe Nadeln, F. 133—135°. — Nitrophenylhydraxon, dunkelrote Nadeln, F. 200°. — Oxim, farblose Nadeln, F. 145—147°. — Semicarbazon, rechteckige Platten, F. 190°. — 2-Methoxy-5-aldehydobenzoesäure, aus W. lange, fast farblose Nadeln, F. 170°. — 2-Benzoyloxy-5-aldehydobenzoesäuremethylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , F. 99—101°. — 2-Acetyloxy-5-aldehydobenzoesäuremethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{H}_6$ , F. 81—82°. — 2-Oxy-3(?)-brom-5-aldehydobenzoesäuremethylester,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ , F. 115—116°, farblose Nadeln aus verd. A. — Phenylhydraxon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$ , F. 155—157°, aus Eg. grünlichgelbe Nadeln. — Mononitroderiv. des 5-Aldehydosalicylsäuremethylesters,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ , F. 161—163°, aus Essigester oder Bzl. glänzende Nadeln. Na-Verb., orangefarbene Nadeln. In Pyridin tief gelb l. — Dinitroderiv.,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 128—130°. — Nitrierung der 5-Aldehydosalicylsäure führt zu 3,5-Dinitro-2-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. HÜBNER, LIEBIGS Ann. 195. 47 [1879]). F. des Hydrats 172—173°, der wasserfreien Substanz 182°. Na-Salz, rote Nadeln. — Oxydation der 5-Aldehydosalicylsäure mit  $\text{KMnO}_4$  nach TIEMANN und REIMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1571) ergab 4-Oxyisophthalsäure. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt Zers. bei 285° unter Braunfärbung. — Oxim des 5-Aldehydosalicylsäuremethylesters,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ , aus verd. A. farblose Nadeln, F. 147—148°. — Mit Hydrazin geht der Ester über in 4,4'-Dioxy-3,3'-carbomethoxybenzaldazin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ . Aus Eg. farblose Nadeln, F. 239—240°. — Semicarbazon des 5-Aldehydosalicylsäuremethylesters,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Aus Pyridin kleine zugespitzte Prismen, F. 215—216°. — Phenylhydraxon des Esters,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus A. schwach gelbe Prismen, F. 120—121°. — Nitrophenylhydraxon des Esters,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$ . Aus Nitrobenzol oder Pyridin flache dunkelrote, zugespitzte Prismen, F. 265—267°. — Mit Acetylaceton gibt der Ester ein Kondensationsprod.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Aus A. farblose Nadeln, F. 93—94°. — Über die Disulfitverb. wurde der Ester mit KCN in das braune Öl des Cyanhydrins übergeführt, das aber bei Verseifungsverss. stets den Ester zurückbildete. — Na-Salz des 5-Aldehydosalicylsäuremethylesters,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Na}$ ; strohfarben, wl. in A., unl. in Ä. Geht mit demselben Gewicht Na-Acetat und 2,5 Teilen Acetanhydrid bei 160° (4—5 Stdn.) über in 4-Oxy-5-carboxyzimtsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ . Aus W. oder verd. A. strohfarbenedes, krystallines Pulver. — Na-Salz des 3-Aldehydosalicylsäuremethylesters,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{Na}$ ; orangefarben, sonst entsprechend obigem Na-Salz. Geht mit denselben Reagentien über in 2-Oxy-3-carboxyzimtsäure. Schmilzt beim Erhitzen unter Dunkelfärbung, verliert W. und  $\text{CO}_2$  unter B. von Cumarin. Hierdurch ist die Stellung der Aldehydgruppe in der 3-Aldehydosalicylsäure neben der OH-Gruppe festgelegt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1022—29. Juni. [4/5.] Leeds, Univ.)

BEHRLE.

Heisaburo Kondo, Tomoichi Nakajima und Goro Murakawa, Über 4-Nitrosalicylsäure. Die nach ULLMANN und UZBACHIAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1801; C. 1903. II. 283) bei Oxydation von 4-Nitro-2-acetaminotoluol mit  $\text{KMnO}_4$  entstehende Säure ist tatsächlich, wie zu erwarten war, 4-, nicht, wie jene angeben, 5-Nitroacetanthranilsäure. Sie hat F. 221°, die 4-Nitroacetanthranilsäure daraus F. 264° (Äthylester F. 97°); diese liefert über die Diazoverbb. die 4-Nitrosalicylsäure von F. 235° (Äthylester F. 86—87°) leichter und billiger als nach dem Verf.

VON BORSCHÉ (LIEBIGS Ann. 390. 4; C. 1912. II. 440). (Journ. Pharm. Soc. Japan 1922. Nr. 483. 1—2. Mai.) SPIEGEL.

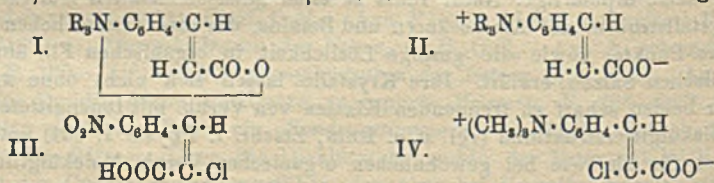
Paul Pfeiffer, *Zur Theorie der Betaine. (I. Mitteilung über Betaine.)* (Vgl. Naturwissenschaften 8. 937; C. 1921. III. 686.) Zur Erklärung der sterischen Anomalität der Betaine, die z. B. in der ebenso leichten B. von Trimethylbetain aus o-, m- und p-Aminobenzoesäure, ferner bei den Phenolbetainen und den Betainen der Pyridinreihe, sowie Farbstoffen, wie Gallocyanin, Rosindon und Cyanidin, in der üblichen Schreibweise zu Tage tritt, wird angenommen, daß die Betainmoleküle positive und negative Ladungen enthalten und die Konst.  $^{-}O \cdot OC \cdot R^{II} \cdot N(CH_3)_3^{+}$  besitzen, da sie in ihrem chemischen Verb. intramolekularen quaternären  $NH_4$ -Salzen entsprechen, demnach dipolartige Gebilde sind. Die B. von Betainen hat mit einem Ringschluß im Prinzip nichts zu tun. Die elektrisch polaren Ladungen werden sich zwar gegenseitig anziehen; wie weit sie sich aber dabei nähern, wird ganz wesentlich von der Konfiguration des Moleküls abhängen. Beim p-Betain verhindert die trans-Konfiguration eine Annäherung der Gruppen  $COO^{-}$  und  $N(CH_3)_3^{+}$ , Ringschluß findet hier also nicht statt; der eingeschaltete Benzolkern wirkt als trennendes Moment. Ähnlich bei der m-Verb., nur kommen hier die elektrostatischen Anziehungskräfte schon stärker zur Geltung. Beim o-Betain kann auch weiter von einer Ringbildung gesprochen werden, doch handelt es sich bei den o-Betainen um Ringe besonderer Art, *dipolare* Ringe benannt, die in ihrem Charakter von den gewöhnlichen Ringen wesentlich verschieden sind. Auf sie bezieht sich die BAEYERsche Spannungsregel nicht. Die Formeln der komplizierteren Betaine, wie Trigonalin, Gallocyanin und Cyanidin, werden nach der neuen Schreibweise vereinfacht. Die Anschauung ist auf die Aminosäuren übertragbar, die nach der Dipolformel  $^{+}H_3N \cdot R^{II} \cdot COO^{-}$  zu formulieren sind. Hier berührt sich die Theorie mit Ausführungen LANGMUIRS (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 274; C. 1920. III. 1). Die Annahme dipolartiger Natur führt zu einer ganz bestimmten Auffassung über die Krystallstruktur der Aminosäuren und Betaine, die ihre extrem hohen Schmelz- und Zers.-Punkte, sowie die geringe Löslichkeit in organischen Fl. ähnlich den anorganischen Salzen erklärt. Ihre Krystalle lassen sich nicht ohne weiteres in eine der beiden scharf zu trennenden Klassen von Verb. mit Ionengitterstrukturen und Molekülgitterstrukturen (vgl. u. a. REIS, Ztschr. f. Physik 1. 204) unterordnen. Zwar ist für sie wie bei gewöhnlichen organischen Verb. Molekülgitterstruktur anzunehmen, doch sind zwischen den einzelnen Molekülen, wie sonst nur bei Ionengittern, starke elektrostatische Kräfte vorhanden, danach bilden die Aminosäuren u. Betaine Molekülgitter vom allgemeinen Charakter der Ionengitter. Hohe FF. und geringe Löslichkeit auf hohe Polymerisationsgrade zurückzuführen, ist nicht mehr notwendig, obwohl diese in bestimmten Fällen die Ursache anomalen Verh. sein können. — Die Schreibweise der Salze der Dicarbonsäuren mit zweiwertigen Metallen gemäß Formel I. führt, wie die übliche Betainformulierung, zu Widersprüchen mit



den Grundgesetzen der Stereochemie. Die Darst. von Ca-Salzen bei höheren Homologen der Oxalsäure gelingt ohne Rücksicht auf die Zahl der Ringatome, und bei den aromatischen Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Iso- u. Terephthalsäure, ist die gegenseitige Stellung der Carboxyle ohne Wrkg. auf die Ca-Salzbildung. Polymerisation ist nicht anzunehmen, da das Röntgenogramm des Kalkspats die Ggw. keiner polymeren Moleküle oder Ionen ergeben hat. Den Salzen der Dicarbonsäuren ist die Koordinationsformel II. nach WERNER-HANTZSCH zu erteilen, sie enthalten keine n. Ringe. Zur gleichen Anschauung gelangt man durch Diskussion der Krystallstruktur von  $CaCO_3$  nach BRAGG, derzufolge den Einzelmolekülen der

Ca-Salze die Formel III. zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1762—69. 1776. [30/3.] BERNARY.)

Paul Pfeiffer und Gerhard Haefelin, *Betaine der Zimtsäurereihe*. (II. Mitteilung über Betaine.) (I. vgl. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1762; vorst. Ref.) Zur Stütze der neuen Auffassung über die Konst. der Betaine wurde die Betainbildung in der *trans*-Zimtsäurereihe studiert. Bei Ringbildung dürfte die Existenz von Verb. der Konst. I. nicht möglich sein. Die Darst. von *trans*-Zimtsäurebetainen gelingt nun ohne Schwierigkeit. Damit steht die Formulierung II. im Einklang. *p*-Dimethylaminozimtsäuremethylester (WEIL, Monatshefte f. Chemie 29. 899; C. 1908. II. 1924) wurde mittels  $\text{CH}_3\text{J}$  in das Trimethylbetain übergeführt, das sich als *trans*-Verb. erwies, indem gewöhnliche *trans*-Zimtsäure bei Überführung in das *p*-Nitroderiv., wobei die Konfiguration erhalten bleibt (vgl. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1755; C. 1914. II. 226), Red. zur Aminoverb. und Methylierung dieselbe Dimethylaminozimtsäure, bezw. -ester, wie angewandt, lieferte. Da das Betain nicht wasserfrei erhalten wurde, erfolgte noch die Darst. von *trans*-Betainen mit Halogen in der Äthylenlücke. Aus *p*-Dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäuremethylester,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$  (vgl. WEIL [l. c.], von ihr als  $\beta$ -Verb. aufgefaßt), gelang mit  $\text{CH}_3\text{J}$  glatt die Darst. eines W.-freien Betains. Da dessen Konfiguration nicht eindeutig ist, wurde aus *trans*-*p*-Nitro- $\alpha$ -chlorzimtsäure (III.) (vgl. PFEIFFER, l. c.) über die Aminosäure das *trans*-Betain (IV.) synthetisiert, das W.-frei erhalten wurde. — *Trans-p*-dimethylaminozimtsäuremethylester, F. 135—136° (WEIL, F. 134—136°). — *Perchlorat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl}$ , aus wss. Lsg. mit 70%ig.  $\text{HClO}_4$ , prismatische Krystalle, F. 169—170°, mit A. und Eg. gewaschen klar, mit W. trübe unter Hydrolyse. — *Trans-p*-dimethylaminozimtsäure, beim Erwärmen des Esters mit konz.  $\text{HCl}$ . Aus A. goldgelbe Blättchen, F. 220°. — *Perchlorat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl}$ , prismatische Krystalle, F. 196—197°, mit Eg. waschbar, an der Luft Trübung. — *Diäthylester*, aus der Säure mit A. +  $\text{HCl}$  auf dem Wasserbade. Hell goldgelbe

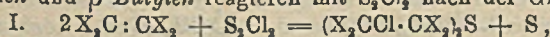


Blättchen, aus 50%ig. A. mit Tierkohle, F. 76—78°. — *Trans-p*-dimethylaminozimtsäuremethylesterjodmethylat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NJ}$ , aus Ester und  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr bei 12-stäg. Erhitzen auf 100°. Aus A. gelbliche Blättchen, F. 174—176° bei langsamem Erhitzen, 186° bei raschem. In W. viel leichter, in A. schwerer l. als der Ester. Beim Schütteln in W. mit feuchtem  $\text{AgO}$  B. von *Trans-p*-aminozimtsäuretrimethylbetain,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , beim Eindampfen im Vakuum aus absol. A. glänzende Blättchen, F. 214—220°. Spielend l. in W., an der Luft nicht zerfließlich. Gegen Lackmus fast neutral. Ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , schwerer in A., swl. in absol. A. u. Aceton. Auch über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum nicht W.-frei. — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl}$ , Blättchen, ll. in W., l. in A., wl. in absol. A. Bei 215° Bräunung, F. 240° unter Zers. — *Bromhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NBr} + \text{H}_2\text{O}$ , durchsichtige, rhombische Krystalle, ll. in h. W., wl. in k. W. und in A. Bei 210° Bräunung, F. 225—230° unter Zers. — *Jodhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NJ}$ , mit wss. HJ, aus A. gelbe Blättchen, F. 190—191°, oder aus Dimethylaminozimtsäure mit  $\text{CH}_3\text{J}$  30 Stdn. im Rohr bei 100°. F. 216° bei langsamem Erhitzen; aus A. gelbe Kryställchen, F. 210°, nach mehrmonatlichem Lagern 185—187°, danach F. nicht höher erhältlich. — *Perchlorat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NCl}$ , mit 70%ig.  $\text{HClO}_4$ , glänzende Nadelchen, in W. wl., sofort l. in  $\text{NH}_3$ . — *Trans-p*-nitrozimtsäure, durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd, Na-Acetat und Essigsäureanhydrid

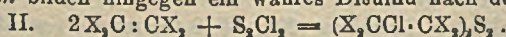
(vgl. ALWAY und BONNER, Amer. Chem. Journ. 32. 392; C. 1904. II. 1498) oder durch Nitrieren der gewöhnlichen Zimtsäure. Trennung des in letzterem Fall entstehenden Gemisches von *o*- und *p*-Säure nach DREWSEN (LIEBIGS Ann. 212. 150). F. 286°. — *Methylester*, mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCl}$ , aus A., F. 160–162°, mit Alkali u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (STÖRMER und KIECHNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 1294; C. 1920. III. 340), F. 158°. — *Trans-p-aminozimtsäure*, durch Bed. mit  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{NH}_3$  (GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2299), F. 169° (Literatur F. 175°). — *Methylester*, F. 127–129° (128–129° EINHORN u. OPPENHEIMER, LIEBIGS Ann. 311. 159; C. 1900. II. 245). Mit  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Rohr bei gewöhnlicher Temp. Umwandlung der Säure in die Dimethylaminverb. (vgl. oben). — *Trans-p-dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäuremethylester* (vgl. WEIL, l. c.). Das Dibromid war ein gelber zäher Sirup und erstarrte nicht. 10 Min. in Eg. auf dem Wasserbade erhitzt, ging er in den Monobromester über. — *Trans-p-dimethylamino- $\alpha$ -bromzimtsäure*, aus dem Ester beim Eindampfen mit konz.  $\text{HCl}$  zur Trockne. Grüngelbe Blättchen, aus Eg., F. 175–176° (WEIL 165°), in wss.  $\text{NH}_3$  gelb, in  $\text{HCl}$  farblos l. — *Methylesterjodmethylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NBrJ}$ , aus Ester mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 20-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100°. Hellgelbe Blättchen, F. 166–167°, aus A., ll. in W. u. A., mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  starke J-Rk. Mit wss.  $\text{HClO}_4$  Nd. von Perchlorat. — *Trans-p-amino- $\alpha$ -bromzimtsäuretrimethylbetain*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$ , bei 5-stdg. Schütteln mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Lange Nadeln, aus konz. wss. Lsg. mit A. gefällt. F. 222° unter Zers, bei 218–219° Erweichen. Fast unl. in absol. A., gut l. in gewöhnlichem A., ll. in W. Mit wss.  $\text{HClO}_4$  Nd. des Perchlorats, glänzender Blättchen. — *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NClBr}$ , verfilzte Nadelchen, sl. in W. und A. Bei 205° Bräunung, schm. bei 250° noch nicht. — *Bromhydrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NBr}_2$ , Nadelchen, ll. in W. und A. Bei 190° Bräunung, schm. bis 250° nicht. — *Trans-p-amino- $\alpha$ -chlorzimtsäure* (vgl. PFEIFFER, l. c.), aus der Nitroverb., F. 220–221°. — *Methylester*, aus A. hellgelbe Nadelchen, F. 123°, fast unl. in W., gut l. in A. und wss.  $\text{HCl}$ . — *cis*-Säure, F. 152–153°. — *Trans-p-amino- $\alpha$ -chlorzimtsäuretrimethylbetainhydrochlorid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}_2$ , aus Amino- $\alpha$ -chlorzimtsäure,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , in  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Rohr bei ca. 12-tägigem Stehen. Von Kristallen, wesentlich  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{J}^-$ , abfiltriert, teilweise eingedunstete Lsg. mit konz.  $\text{HCl}$  versetzt. Nd. aus h. konz.  $\text{HCl}$  in gelblichen Nadelchen, spielend l. in W. Gegen 170° Dunkelfärbung, gegen 200° Erweichen, schm. bei 250° noch nicht. — *Perchlorat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NCl}_2$ , in k. W. fast unl., in  $\text{HCl}$ -haltigem l., rein aus freiem Betain, Braunfärbung bei 230–240°, Sintern zwischen 250–253°, ohne bis 280° klar zu schm. — *Betain*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$ , aus dem Chlorhydrat beim Schütteln mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  in W. Filtrat eingedunstet, Rückstand in 50%ig. A. gel., filtriert, fast bis zur Trockne eingedampft, kristallinische M. auf Ton abgepreßt. Nadelchen, ll. in W. und A., swl. in absol. A. und Ä. Färbt sich beim Erhitzen gelb, dann braun, F. ca. 252–256°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1769–88. 17/6. [30/3.] Karlsruhe, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BENARY.

William Jackson Pope und James Leonard Brierley Smith, *Die chlorierten Dialkylsulfide*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 119. 396; C. 1921. III. 291.)  
*Äthylen*, *Propylen* und  *$\beta$ -Butylen* reagieren mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach der Gleichung:



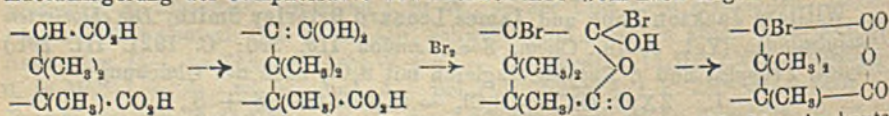
wobei der freie S in einem Zustand der Pseudolsg. verbleibt. *i*-Amylen und  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen bilden hingegen ein wahres Disulfid nach der Gleichung:



*Allylchlorid* reagiert mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei 100° nach Gleichung I., unter 20° nach II. Die Disulfide gehen mit  $\text{HNO}_3$  in die entsprechenden chlorierten Alkylsulfonsäuren über, aber nicht quantitativ, so daß nur als wahrscheinlich angenommen werden kann, daß sie den S als  $-\text{S}\cdot\text{S}-$  und nicht als  $>\text{S}:\text{S}$  enthalten, weil keine Spur von freiem S bei milder Oxydation auftritt.

Experimentelles: *i*-Amylen (2 Mol.) wird bei  $-10^{\circ}$  in gutgerührtes  $S_2Cl_2$  eingetropf. Es entsteht als schwach gelbes Öl in ca. 30% Ausbeute  $\beta, \beta'$ -Dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-di-*i*-butyldisulfid,  $[(CH_3)_2CCl \cdot CH(CH_3)]_2S_2$ . Kp.<sub>11</sub> 150–160°, dest. über als leicht rotes Öl. Es greift die Haut fast nicht an, sein Dampf verursacht Entzündung der Schleimhäute. —  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen scheint mit  $S_2Cl_2$  dasselbe Prod. zugeben. Verd.  $HNO_3$  greift das Disulfid schon in der Kälte stark an. — Beim Kochen mit alkoh. KJ entsteht  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-di-*i*-butenyldisulfid,  $C_{10}H_{18}S_2$ , als schwach gelbes Öl. — Mit Na-Phenolat ergab sich  $\beta, \beta'$ -Diphenoxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-di-*i*-butyldisulfid,  $[C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)]_2S_2$ . Braunes Öl, ließ sich nicht unzers. dest. — Styrol gibt mit  $S_2Cl_2$  in heftiger Rk.  $\beta, \beta'$ -Dichlor- $\beta, \beta'$ -diphenyläthylsulfid,  $(C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2)_2S$ . Schwachgelbes Öl, zers. sich bei  $200^{\circ}$  unter 1 mm Druck, hat einen bitteren adstringierenden Geschmack. Durch Na- $\beta$ -Naphtholat wird HCl abgespalten zu Distyrylsulfid,  $C_{18}H_{14}S$ . — Allylchlorid (2 Mol.) mit  $S_2Cl_2$  (1 Mol.) 6 Stdn. im Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt lieferte  $\beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -Tetrachlordipropylsulfid,  $(CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2)_2S$ . Schwachgelbes Öl, Kp.<sub>11</sub> 181–182° unter geringer Zers. Riecht stechend, verharzt bei starker Kühlung. Mit verd.  $HNO_3$  gekocht, geht es unter Geruch nach Chlorpikrin über in *Ba*- $\beta, \gamma$ -Dichlorpropansulfonat,  $(CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2Ba$ . Mit  $NH_3$  entsteht hieraus das entsprechende Ammoniumsalz. — Bei gewöhnlicher Temp. ergeben  $C_6H_5Cl$  und  $S_2Cl_2$  das  $\beta, \beta', \gamma, \gamma'$ -Tetrachlordipropylsulfid,  $(CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2)_2S_2$ . Kp.<sub>11</sub>  $190^{\circ}$  unter leichter Zers. Hellgelbes Öl von stechendem Geruch. Gibt mit  $HNO_3$  dieselben Oxydationsprod. wie das Monosulfid. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1166–70. Juni. [27/5.] Cambridge, Univ.) BEHRLE.

Charles Frederick Ward, Die Bromierung von Säuren in der  $\alpha$ -Stellung. In Unters. der Theorie, wonach die Bromierung von Säuren in  $\alpha$ -Stellung in Ggw. von rotem P über das Säurebromid geht, was auf jedes Mol. der Säure 4 Atome Br mit der zugehörigen Menge P erfordern würde, und im Anschluß an die Ausführungen von ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1913. 46. 2162; C. 1912. II. 491. 1913. II. 756) über den Mechanismus der HELL-VOLHARDSchen Rk., wonach die Bromierung in der Addition von Br an eine Enolform der Säure und darauffolgender HBr-Abspaltung besteht, ließ Vf. 1 Mol. Brom auf je 1 Mol. Essig-, Butter- u. Camphersäure in Ggw. von wenig rotem P (meist 2%) einwirken. Er erhielt gute Ausbeuten an  $\alpha$ -Bromessig- und -buttersäure, wie auch an  $\alpha$ -Bromcamphersäureanhydrid. Es scheint, daß — außer bei wasserfreier Säure — eine große Menge P ein Nachteil ist und zu Bromverlusten infolge der Rk. des W. auf das gebildete  $PBr_3$  führt. Deshalb wurden Essig- und Buttersäure mit HBr in Abwesenheit von P vorbehandelt, was ebenfalls gute Resultate ergab. In einigen Verss. mit Essigsäure wurde anscheinend eine Verb. erhalten, die schon von HELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 244 [1878]) mit der Formel  $(C_2H_4O_2 + Br_2)_4$ , HBr beschrieben ist. Die B. von  $\alpha$ -Bromcamphersäureanhydrid geht unter dem Einfluß des die benötigte Enolumlagerung der Camphersäure bewirkenden HBr wohl nach folgendem Schema:



Dibromessigsäure wurde nach dieser Methode nur in sehr schlechter Ausbeute aus Monobromessigsäure gebildet.

Experimentelles. Essigsäure (20 g) + 0,4 g roter P wurden 1 Stde. unter Rückfluß bei  $100-105^{\circ}$  mit 58 g Br behandelt. Dest. des schwachbraunen Reaktionsprod. ergab 3 g Essigsäure, weniger als 1 g Bromacetyl bromid und 33 g (ca. 30% Ausbeute) Monobromessigsäure, Kp.  $203^{\circ}$ . — Bei Einw. von 54 g Br auf 20 g mit trockenem HBr gesätt. Essigsäure erstarrte die M. zu einem Prod., F.  $35-40^{\circ}$ , dest. vollständig zwischen  $60-120^{\circ}$ , sehr durchdringender Geruch, reizt stark die Augen.

Beim Erhitzen wird keine  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$  gebildet, da schon vorher Zers. in  $\text{CH}_2\text{COOH}$  und Br eintritt (vgl. HELL, l. c.). — 50 g Eg. ergaben, mit 3 g  $\text{CH}_2\text{COBr}$  10 Min. gekocht, 20 g, mit 54 g Br 1 Stde. auf  $100^\circ$  erhitzt, 38 g  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ . — 15 g Buttersäure + 0,4 g P, mit 30 g Br 1 Stde. auf  $120^\circ$  unter Rückfluß erhitzt, lieferte 23 g (82% Ausbeute)  $\alpha$ -Brombuttersäure,  $K_p$  120°. Die Einw. der molekularen Menge Br auf mit HBr gesätt. Buttersäure ergab 75% Ausbeute. — 5 g Camphersäure wurden in 30 ccm w.  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  gel. und 0,1 g roter P und 4 g Br zugefügt. Nach langsamem Erhitzen begann bei  $125^\circ$  die HBr-Entw. Nach 1 Stde. wurde im Vakuum das Lösungsm. verdampft, und aus Ä. und  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Ausbeute an  $\alpha$ -Bromcamphersäureanhydrid ca. 5 g = 75%. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1161—65. Juni. [11/3] Nottingham, Univ.)

BEHRLE.

Arthur Ramon Penfold, *Eine kritische Untersuchung über die in einigen Eucalyptusölen vorkommenden aromatischen Aldehyde*. Gemeinsam mit H. G. SMITH hat Vf. in den äth. Ölen von Eucalyptus hemiphloia und E. polybractea den neuen Aldehyd *Cryptal*, der dem Phellandral sehr ähnlich ist, neben *Cuminaldehyd* nachgewiesen [vgl. BAKER und SMITH, The Eucalypts (1921) S. 383]. Aromadendral (BAKER und SMITH, Pharmaceutical Journ. [4] 21. 356; C. 1905. II. 1343) konnte nicht nachgewiesen werden, aber reinste Proben des isolierten Cuminaldehyds hatten eine zwischen  $-3,6^\circ$  und  $-11,8^\circ$  schwankende Drehung. Die vorliegende neue Unters. der Verhältnisse hat eine genaue Trennung der Aldehyde ergeben mit dem Resultat, daß Aromadendral eine Mischung von Cuminaldehyd mit Phellandral ist, woraus die wechselnde opt. Drehung sich erklärt. Andere Aldehyde als Cuminaldehyd, Phellandral und Cryptal konnten nicht nachgewiesen werden.

Aus 462 kg Blättern aus kleinen Zweigen von E. hemiphloia wurden 2,3 kg = 0,5% äth. Öl erhalten. Das aus jungem Material gewonnene hatte  $D_{15}^{20}$  0,8979,  $\alpha_D = -21,51^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4889$ , enthielt Spuren von Cineol und kein Phellandren; das aus gemischtem jungem und altem Material gewonnene Öl hatte  $D_{15}^{20}$  0,8902,  $\alpha_D = -28,02^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4883$ , enthielt Spuren Cineol und wenig Phellandren. — Durch Schütteln der über  $185^\circ$  sd. Anteile beider Öle (200, bezw. 400 ccm) mit einer 35%ig. Lsg. von reinem Na-Disulfit wurden 35, bezw. 65 g feste Verb. erhalten, die 16, bezw. 32 ccm Aldehyd ergaben, die mit dem bis dahin Aromadendral bezeichneten Aldehyd von SMITH sich als identisch erwiesen. Durch nochmalige Behandlung der beiden Proben mit Na-Disulfitlg., einstündiges Erhitzen der kristallinischen Verb. mit einer 35%ig. Disulfitlg., Abfiltration der über Nacht ausgeschiedenen festen Cuminaldehyddisulfitverb., Zerlegen derselben mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. Dampfdest. wurde reiner *Cuminaldehyd*,  $K_p$  110°,  $n_D^{20} = 1,5287$ , optisch völlig inaktiv, erhalten, während die abfiltrierte Lsg. der l. Sulfonsäureverb. bei der Behandlung mit NaOH reines *Phellandral*,  $K_p$  90°,  $D_{15}^{20}$  0,9412,  $\alpha_D = -130,85^\circ$  (hieraus:  $[\alpha]_D^{20} = -138,9^\circ$ ),  $n_D^{20} = 1,4912$ , ergab. Semicarbazon, F. 204 bis  $205^\circ$ . Oxim, F. 87—88°. Hydrazon, F. 122—123°. Durch Oxydation erhaltene Säure schm. bei 144—145°. — Die bei der Filtration der ersten Behandlung mit Disulfit gewonnene wss. Lsg. wurde vom aufschwimmenden Öl getrennt, mit Ä. mehrfach gewaschen und mit wss. NaOH-Lsg. zers. (mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  findet keine Spaltung statt!), der erhaltene Aldehyd nochmals mit neutraler Sulfitlg. in der Kälte gereinigt; das dabei erhaltene *Cryptal* hatte  $K_p$  98—100° (Druck nicht angegeben! d. Ref.),  $D_{15}^{20}$  0,9442,  $\alpha_D = -76,2^\circ$  (hieraus ber.  $[\alpha]_D^{20} = -80,75$ ),  $n_D^{20} = 1,4830$ . Semicarbazon, F. 176—177°. — In analoger Weise wurde das Öl von Eucalyptus salubris, Westaustralien, untersucht und ebenfalls das Aromadendral in reinen Cuminaldehyd und Phellandral zerlegt. (Journ. Chem. Soc. London 121. 266—69. Febr. 1922. [9/8. 1921.] Sidney, Technolog. Museum.)

HESSE.

J. G. F. Druce, *Die Darstellung und die Eigenschaften von organischen Stanno- und Stannichloriden*. Teil IV. *Einige Diaminstannichloride*. (III. vgl. Chem. News

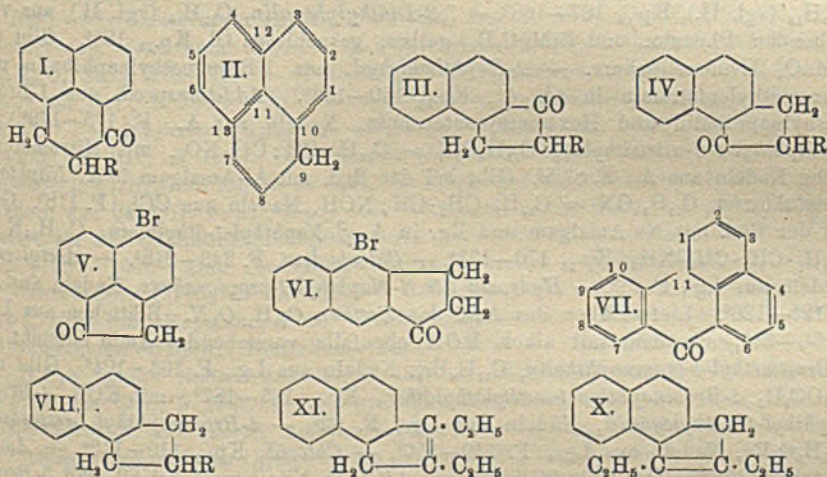
119. 73; C. 1920. I. 858.) Im Anschluß an die im II. Teil (Chem. News 118. 78; C. 1920. I. 832) beschriebenen Stannichloride von *m*- und *p*-Phenylendiamin wurden noch andere *Stannichloride von Diaminen* dargestellt. Die entsprechenden Stannochloride konnten nicht erhalten werden. Sie scheinen weit löslicher in W. zu sein als die Stannisalze. Es ist aber möglich, sie bei Anwendung anderer Lösungsm. zu gewinnen. Die Diaminstannichloride sind krystallinisch und l. in W. unter teilweiser Hydrolyse, sie geben mit Mineralsäuren klare Lsgg. und können daraus umkrystallisiert werden. Alkal. Lsg. zers. sie. *Methylendiaminstannichlorid* wurde isoliert, die freie Base konnte aber nicht dargestellt werden. *Hydrazinstannichlorid*,  $(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , aus Hydrazinmonohydrochlorid und krystallisiertem Stannichlorid in h. HCl, farblose Krystalle, schmelzen noch nicht bei 300°. — *Methylendiaminstannichlorid*,  $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , aus Methylendijodid und Stannichlorid, oberhalb 300° Zers. unter Braunfärbung u. teilweiser Sublimation. — *Äthylendiaminstannichlorid*,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , aus Äthylendiaminhydrochlorid und Stannichlorid in verd. HCl, schwachbraune Krystalle, F. ca. 260° unter Zers., ll. in W.; das Salz konnte auch aus Cyan in geringer Ausbeute hergestellt werden. — *Propylendiaminstannichlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , graubraune Prismen. — *Benzidinstannichlorid*,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , l. in W., die Lsg. wird aber trübe, beim Erhitzen auf 250° dunkeln die Krystalle, bleiben aber bei 320° noch fest. (Chem. News. 124. 310 bis 311. 2/6.) JUNG.

J. Lifschitz, *Bemerkungen über die Salzbildung aromatischer Nitrokörper*. Da es bisher unmöglich gewesen ist, metachinoide Stoffe darzustellen, hat Vf. die Angaben von OPOLSKI, KOWALSKI und PILEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2276; C. 1916. II. 902) über die B. metachinoider violetter Alkalisalze aus *m*-Nitrobenzylcyanid nachgeprüft. Es ergab sich, daß aus reinem *m*-Nitrobenzylcyanid solche Salze nicht entstehen. Das genannte Nitril ist in alkal. Lsg. außerordentlich zersetzlich. Auch die farbigen Salze der *o*- und *p*-Nitroverb. sind sehr zersetzlich. Dies wurde beim *o*- und *p*-Nitrodesoxybenzoin,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bestätigt gefunden. Beide Verb. geben mit Alkali blaurote, bezw. rote Lsgg., die spektroskopisch den Lsgg. der Nitrobenzylcyanidsalze ähneln und kaum anders als chinoid formuliert werden können. Die Salze lassen sich nicht isolieren und gehen auch in Lsg. in gelbliche alkalifreie Kondensationsprodd. über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1631—34. 7/6. [8/4.] Zürich und Groningen, Chem. Instt. d. Univv.) POSNER.

Fritz Mayer und Adolf Sieglitz, *Untersuchungen und Bingschlüsse in der Reihe der Methylnaphthaline*. (Gemeinsam mit E. Fischer, J. Hagen, R. Jung, W. Knies, C. Kohl, F. Listmann, W. Neugebauer und Th. Schulte.) Vf. haben versucht, an das Naphthalin C-Ringe anzufügen, was nach den aus der Bzl.-Reihe bekannten Methoden mit überraschender Leichtigkeit gelingt. Zunächst wurde die Einw. von Br auf die *Methylnaphthaline* untersucht. Bei Zimmertemp. entstand aus 1-Methylnaphthalin, am besten im Dunkeln, 1-Methyl-4-bromnaphthalin und aus 2-Methylnaphthalin 1-Brom-2-methylnaphthalin. Daraus wurden durch Oxidation die *Bromnaphthalincarbonsäuren* und nach GRIGNARD die *Methylnaphthalincarbonsäuren* erhalten. Die 1-Methyl-4-naphthalincarbonsäure ließ sich zur *Naphthalindicarbonsäure* oxydieren, nicht aber die 2-Methylnaphthalin-1-carbonsäure, die auch unter den üblichen Bedingungen keinen Ester bildet, also sterische Hinderung zeigt. Die Bromierung der Methylnaphthaline bei ca. 230° liefert hauptsächlich die entsprechenden Brommethylderiv., daneben aber auch die Verb., die je ein Br im  $\text{CH}_3$  und im Kern enthalten. Aus den Brommethylnaphthalinen lassen sich die *Naphthaldehyde* und deren Abkömmlinge, durch Acetessigestersynthese die *Naphthylbutanone* sowie die auch durch Malonestersynthese erhältlichen *Naphthylpropionsäuren* gewinnen. Mit Hilfe der Chloride der letzteren konnte ein weiterer Ring an das Naphthalin angegliedert werden. Die Verb. der 1-Reihe ist gelb und zer-



setzlich, die der 2-Reihe farblos und beständiger. Dem entsprechen verschiedene Konst. Erstere sind Derivv. eines 7,8-Dihydrophenalons-9 (I.) (wenn man nach dem Vorschlag der Vff. die bisher fälschlich *peri-Naphthinden* benannte Stammverb. II als Phenonaphthalin oder abgekürzt als „Phenalin“ bezeichnet); letztere sind Derivv. des 4,5-Benzoindanons-1 (III.) (Formel III ist wohl irrtümlich u. muß durch Formel IV eines 4,5-Benzoindanons-3 ersetzt werden? d. Ref.). Aus dem 1-Brommethyl-4-bromnaphthalin wurden 4-Bromnaphthyl-1-essigsäure und 4-Bromnaphthyl-1-propionsäure erhalten; erstere lieferte beim Ringschluß, wie erwartet, 5-Bromacenaphthenon-1 (V.), während letztere überraschenderweise unter Br-Abspaltung 7,8-Dihydrophenalon-9 (I. R = H) liefert. Übrigens ergibt auch 4-Methoxynaphthyl-1-propionsäure dasselbe Prod. (vgl. RUHEMANN und LEVY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 266; C. 1920. I. 738.) 1-Bromnaphthyl-2-propionsäure entsteht analog aus 1-Brom-2-brommethylnaphthalin und liefert beim Ringschluß 4-Brom-5,6-benzoindanon-1 (VI.).



Versuche. 1-Methyl-4-bromnaphthalin. Kp<sub>12</sub> 162–164°. — Pikrat, F. 123 bis 124°. Gibt mit Mg und CO<sub>2</sub> 1-Methylnaphthalin-4-carbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus Eg., F. 175°. — Methylester, Kp<sub>12</sub> 192–194°. — Äthylester, Kp<sub>12</sub> 203°. — Chlorid, Kp<sub>12</sub> 150–160°. — Amid, Nadeln aus Bzl., F. 193°. — Anilid, Nadeln aus Bzl., F. 179°. — Hydrazid, Nadeln aus A., F. 154°; liefert über das Azid 4-Methylnaphthylurethan, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, rötliche Nadeln aus Lg., F. 96°. — 1-Methyl-4-amino-naphthalin, Nadeln, F. 51°. — 1-Methyl-4-benzoylnaphthalin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O, aus dem Chlorid vorstehender Säure mit Bzl. und AlCl<sub>3</sub>, Spieße aus Bzl., F. 174–175°. Gibt mit AlCl<sub>3</sub> bei 150° 4-Methylperibenzanthron, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O (peri-Benzanthron: VII.), olivfarbige Stäbchen aus Eg., F. 115°, rotbraun l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 4-Bromnaphthalin-1-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln aus Eg., F. 212°. — Methylester, Kp<sub>16</sub> 195–200°, Nadeln aus Eg., F. 42°. — Naphthalin-1,4-dicarbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, Stäbchen aus Eg., F. 288°. — Dimethylester, Kp<sub>12</sub> 195–197°, Spieße aus Eg., F. 64°. — 1-Brommethyl-naphthalin, Kp<sub>14</sub> 163–175°. Liefert mit Mg und daun mit Acetaldehyd das schon bekannte α,β-Dinaphthyl-1-äthan, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, farblose Krystalle aus Bzl., F. 161 bis 162°; die alkoh. Lsg. fluoresziert nicht. — Naphthyl-1-methylacetessigester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp<sub>12</sub> 204,5–206°. Gibt beim Kochen mit ca. 25%ig. KOH 1,1'-Naphthylbutanon-3, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O, Kp<sub>12</sub> 186–187°. — Semicarbazon, Krystalle aus A., F. 176–177°. — Oxim, Nadeln aus A., F. 89–91°. — 1-Naphthyl-1'-butan, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>, Kp<sub>14</sub> 151–152°. — β-Naphthyl-1-isobornsteinsäurediäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,

aus 1-Brommethylnaphthalin und Na-Malonester, Kp<sub>11</sub> 221°. [Bei der Fraktionierung wurde ein im Kern bromiertes 1-Methyl-2-bromnaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br, isoliert, Kp<sub>11</sub> 161 bis 162°. — Pikrat, Krystalle aus A., F. 127—128°. — 2-Bromnaphthalin-1-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, Spieße aus verd. Eg, F. 215—216°.] —  $\beta$ -Naphthyl-1-isobornsteinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus W., F. 160—163°. Liefert bei 170—180°  $\beta$ -Naphthyl-1-propionsäure, Krystalle aus Bzl., F. 151°. — Chlorid, Kp<sub>13</sub> 187°. — Amid, Blättchen aus Bzl., F. 85°. Das Chlorid liefert mit AlCl<sub>3</sub> in Lg. 7,8-Dihydrophenalon-9, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O (I., R = H), gelbe, zersetzliche Blättchen, F. 85—86°. — Oxim, farblose Nadeln aus A., F. 124—125°. —  $\beta$ -Naphthyl-1- $\alpha$ -äthylisobornsteinsäure, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, analog mit Äthylmalonester, Kp<sub>13</sub> 227°. —  $\beta$ -Naphthyl-1- $\alpha$ -äthylisobornsteinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 151—153°. —  $\beta$ -Naphthyl-1- $\alpha$ -äthylpropionsäure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp<sub>15</sub> 223—227°. — Chlorid, Kp<sub>13</sub> 188°. — Amid, F. 132°. — 8-Äthyl-7,8-dihydrophenalon-9, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O (I., R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), gelbes, allmählich dunkelrot werdendes dickes Öl, Kp<sub>15</sub> 195°. Gibt durch Red. 8-Äthyl-7,8-dihydrophenalin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> (vgl. II.), Kp<sub>16</sub> 167—168°. — 7,8-Diäthylphenalin, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> (vgl. II.), aus vorstehendem Phenalon und BrMgC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, gelbes, geruchloses Öl, Kp<sub>13</sub> 185°. Gibt mit KMnO<sub>4</sub> Hemimellitsäure. — 1-Naphthaldehyd, aus 1-Brommethylnaphthalin und Hexamethylentetramin in sd. A., Kp<sub>13</sub> 150—152°. (Additionsprod. aus 1-Brommethylnaphthalin und Hexamethylentetramin, Nadeln aus A., F. 175—179°.) —  $\alpha$ -Naphthyl-1- $\beta$ -nitroäthylen, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>:CH:CH:NO<sub>2</sub>, mit Nitromethan, gelbe Nadeln aus A., F. 87,5°. Gibt bei der Red. mit Al-Amalgam in Ä. Naphthyl-1-acetaldoxim, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>:CH<sub>2</sub>:CH:NOH, Nadeln aus CCl<sub>4</sub>, F. 118°. Gibt bei der Red. mit Na Amalgam und Eg. in A.  $\beta$ -Naphthyl-1-äthylamin, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>:CH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>:NH<sub>2</sub>, Kp<sub>16</sub> 170—173°. — Chlorhydrat, F. 243—248°. — Acetylverb., Nadeln aus Lg., F. 91°. — Hydrazid der  $\beta$ -Naphthyl-1-propionsäure, Nadeln aus A., F. 125—126°. Liefert über das Azid das Urethan C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Blättchen aus Lg., F. 50—51°, aus dem mit alkoh. KOH ebenfalls vorstehendes Amin entsteht. — 1-Brommethyl-4-bromnaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, Nadeln aus Lg., F. 103—104°. Gibt mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 4-Bromnaphthyl-1-methyläthyläther, Kp<sub>17</sub> 185—187°, mit KCN 4-Bromnaphthyl-1-methylcyanid, Nadeln mit Lg., F. 82°. — 4-Bromnaphthyl-1-essigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln aus Lg., F. 149—150°. — Chlorid, Kp<sub>13</sub> 110—112°. — Amid, Nadeln, F. 182°. Das Chlorid liefert mit AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol bei 80—90° 5-Bromacenaphthenon-1, C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>OBr (V.), Nadeln aus A., F. 174—175°. — Oxim, Nadeln aus A., F. 215—216°. —  $\beta$ -4-Bromnaphthyl-1-isobornsteinsäureäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Br, Blättchen aus Eg., F. 55°, Kp<sub>14</sub> 237°. —  $\beta$ -4-Bromnaphthyl-1-propionsäure, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, Blättchen aus Eg., F. 148°. — Chlorid, Kp<sub>16</sub> 195°, gibt mit AlCl<sub>3</sub> das oben beschriebene 7,8-Dihydrophenalon-9. — 4-Brom-1-naphthaldehyd, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>OBr, Nadeln aus CH<sub>2</sub>OH, F. 85°. —  $\beta$ -4-Bromnaphthyl-1-acrylsäure, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 250—251°.

1-Brom-2-methylnaphthalin, Kp<sub>13</sub> 165°, Kp<sub>760</sub> 290—295°. — 2-Methylnaphthalin-1-carbonsäure, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, Prismen aus verd. Eg., F. 126—127°, läßt sich weder verestern noch zur Dicarbonsäure oxydieren. — Chlorid, Kp<sub>10</sub> 170—172°. — Äthylester, Kp<sub>15</sub> 180—183°. — Methylester, Kp<sub>15</sub> 168—170°. — Amid, Krystalle aus Bzl., F. 143°. — Anilid, Krystalle aus CH<sub>2</sub>OH, F. 167—168°. — Hydrazid, entsteht nur aus dem Chlorid, Würfel aus A., F. 164°. (Daneben entsteht Bis-2-methyl-1-naphthoylhydrazin, Krystalle aus Eg., F. 234°.) Liefert über das Azid das Urethan C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Krystalle aus Eg., F. 135°. — 1-Amino-2-methylnaphthalin, aus vorstehendem Urethan. — Acetylverb., F. 188°. — Benzoylverb., F. 180°. — 2-Methyl-1-benzoylnaphthalin, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O, aus 2-Methyl-1-naphthoylchlorid und Bzl. oder aus Benzoylchlorid und 2-Methylnaphthalin mit AlCl<sub>3</sub>, Kp<sub>15</sub> 240—245°, Prismen aus A., F. 74°. Liefert mit AlCl<sub>3</sub> bei 90—130° 6-Methylbenzanthon, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O (vgl. VII.), broncefarbige Blättchen aus Eg., F. 195°. — 1,2-Dimethylnaphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>, aus

1-Brom-2-methylnaphthalin mit Mg und Dimethylsulfat, Kp.<sub>13</sub> 137°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,011,  $n_D^{20} = 1,6142$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,78$ , für  $\beta - \alpha = +63\%$ . — Pikrat, F. 129°, bei 126° Erweichung. — 1-Brommethyl-naphthalin, Kp.<sub>13</sub> 168—172°. Gibt mit Mg und Acetaldehyd  $\alpha, \beta$ -Dinaphthyl-2-äthan, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, Krystalle aus Chlf., F. 182°, Kp.<sub>30</sub> über 200°. — 2-Naphthylmethylacetessigester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>13</sub> 218—220°. — 1-Naphthyl-2-butanon-3, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O, Kp.<sub>13</sub> 190—200°, Krystalle aus A., F. 50°. — Oxim, Nadeln aus A., F. 115—116°. — Semicarbazon, Nadeln aus A., F. 173°. — 1-Naphthyl-2-butan, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, Kp.<sub>13</sub> 125—130°. —  $\beta$ -Naphthyl-2-isobornsteinsäurediäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>13</sub> 214—216°. (Beim Arbeiten in A. entsteht als Nebenprod. Naphthyl-2-methyläthyläther, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>13</sub> 148—151°). —  $\beta$ -Naphthyl-2-isobornsteinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 94—95°. —  $\beta$ -Naphthyl-2-propionsäure, Blättchen aus A., F. 134—135°. — Chlorid, Krystalle aus Lg., F. 54°. — Amid, Prismen aus A., F. 168°. Das Chlorid liefert in Lg. mit AlCl<sub>3</sub> 4,5-Benzoinanon-1, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O = III. (R = H) (Muß wohl heißen 4,5-Benzoinanon-3 = IV.? d. Ref.). Farblose Nadeln aus Lg., F. 103°, Leg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit blauer Fluorescenz. Gab kein Oxim. —  $\beta$ -Naphthyl-2- $\alpha$ -äthylisobornsteinsäurediäthylester, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>13</sub> 225—227°. —  $\beta$ -Naphthyl-2- $\alpha$ -äthylisobornsteinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus Bzl., F. 150°. —  $\beta$ -Naphthyl-2- $\alpha$ -äthylpropionsäure, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>13</sub> 225 bis 227°. — Äthylester, Kp.<sub>13</sub> 195—196°. — Chlorid, Kp.<sub>13</sub> 190—195°. — Amid, Nadeln aus Bzl., F. 108°. Das Chlorid gibt mit AlCl<sub>3</sub> in Lg. 2-Äthyl-4,5-benzoinanon-1, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O = III. (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (2-Äthyl-4,5-benzoinanon-3 = IV.? d. Ref.), Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 54°, Kp.<sub>13</sub> 195—200°, gab weder Oxim noch Semicarbazon, liefert bei der Oxydation Mellophansäure. — 2-Äthyl-4,5-benzoinan, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>, (VIII.) Kp.<sub>14</sub> 157—160°. Das vorstehende Indanon liefert mit BrMgC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 2,3-Diäthyl-4,5-benzoinen, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> = IX. (X.? d. Ref.), Kp.<sub>13</sub> 205—207°. — 2-Naphthaldehyd, Kp.<sub>13</sub> 155—160°, Krystalle, F. 61°. (Additionsprod. aus 2-Brommethyl-naphthalin u. Hexamethylentetramin, Blättchen, Zers. 160°). —  $\alpha$ -Naphthyl-2- $\beta$ -nitroäthylen, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, gelbe Nadeln aus A., F. 123°. — Naphthyl-2-acetaldoxim, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON, Nadeln aus CCl<sub>4</sub>, F. 120°. —  $\beta$ -Naphthyl-2-äthylamin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 160—165°. Chlorhydrat, F. 250° (Zers.). Acetylverb., Krystalle aus Lg., F. 109—110°. — 1-Brom-2-brommethyl-naphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 195—210°, Nadeln aus A., F. 107—108°. — 1-Bromnaphthyl-2-methylecyanid, Nadeln aus A., F. 127,5°. — 1-Bromnaphthyl-2-essigsäure, Nadeln aus Eg., F. 194°. — Methylester, Kp.<sub>13</sub> 210—215°. — 1-Brom-2-naphthaldehyd, Nadeln aus Eg., F. 118°. — Oxim, F. 164—166°. — 1-Bromnaphthalin-2-carbonsäure, aus dem Aldehyd durch Oxydation, Nadeln aus Eg., F. 186°. —  $\beta$ -1-Bromnaphthyl-2-isobornsteinsäurediäthylester, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Br, Kp.<sub>13</sub> 250—260°, Blättchen aus A., F. 79—80°. —  $\beta$ -1-Bromnaphthyl-2-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, Blättchen aus A., F. 125°. — Methylester, Krystalle aus Eg., F. 86—87°. — Chlorid, Kp.<sub>30</sub> 210 bis 220°. — Amid, Nadeln aus Bzl., F. 164°. Das Chlorid liefert mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> 4-Brom-5,6-benzoinanon-1, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OBr (VI.), Krystalle aus Eg., F. 152°. — Oxim, F. 222—225° (Zers.). Das zugehörige Hydrin (F. 92°) wurde nicht rein erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1835—59. 17/6. [4/4]. Frankfurt a. M.) POSNER.

Isidore Elkanah Balaban und Frank Lee Pyman, Bromderivate des Imidazols. Zur Herst. von Mono- u. Dibromglyoxalinen wurde zunächst Imidazol in der Kälte bromiert, wobei aber meist 2,4,5-Tribromimidazol u. nur eine Spur 4,5-Dibromimidazol sich ergaben. Hingegen lieferte 2,4,5-Tribromimidazol, mit Na-Sulfit reduziert, neben Imidazol ein Mono- wie auch ein Dibromimidazol u. eine Bromimidazolsulfonsäure. Zur Konstitutionsbest. wurde, ausgehend von der Imidazol-4-carbonsäure, über die 2,5-Dibromimidazol-4-carbonsäure, das 2,5-Dibromimidazol, F. 193°, synthetisiert. Dies erwies sich als nicht identisch mit dem bei der Red. des Tribromimidazols erhaltenen Dibromprod. vom F. 225°, so daß letzteres als 4,5-Dibromimidazol,  $\begin{matrix} \text{CB}r-\text{NH} \\ \text{CB}r-\text{N} \end{matrix} \text{>CH}$ , anzusprechen

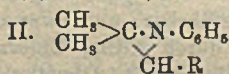
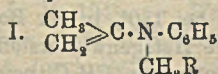
ist. Gemäß der Tatsache, daß das oben erwähnte Monobromimidazol auch bei der Red. des 4,5-Dibromimidazols entsteht, ist dieses als 4-Bromimidazol bestimmt. Nitriert liefert es 4-Brom-5-nitroimidazol, welches beim Bromieren in das auch durch Nitrieren von 2,5-Dibromimidazol entstehende 2,4-Dibrom-5-nitroimidazol übergeht. — 4,5-Dibromimidazol ließ sich nicht nitrieren. — Die aus Tribromimidazol mit Na-Sulfit erhaltene Bromimidazolsulfonsäure liefert bei der Hydrolyse 4-Bromimidazol und wird auch bei der Sulfierung aus diesem zurückgebildet, so daß sie fast sicher als 4-Bromimidazol-5-sulfonsäure anzusehen ist.

Experimentelles. Imidazol, in Chlf. gel., wurde mit Brom in Chlf. behandelt (vgl. PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 97. 1814; C. 1910. II. 1480). Neben etwas 4,5-Dibromimidazol,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und viel Imidazolhydrobromid entsteht hauptsächlich 2,4,5-Tribromimidazol; aus Eg. farblose Nadeln; F. 221° (Zers., korr.) (WYSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1365 gibt 214°). — 90 g Tribromimidazol wurden mit 180 g krystallwasserhaltigem Na-Sulfit in 20%ig. wss. Lsg. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. — Es fielen dann 19,1 g Krystalle aus, aus denen 3,5 g reinen 4,5-Dibromimidazols mittels Fällung mit HCl herausfraktioniert werden konnten. Die Mutterlauge wurde mit HCl stark angesäuert, eingedampft und mit A. die anorganischen Salze entfernt. Nach Vertreiben des A. wurde mit Soda versetzt, worauf 4-Bromimidazol teils ausfiel, teils mit Ä. extrahiert wurde. Aus der rohen Base konnten 53 g reines 4-Bromimidazolpikrat erhalten werden, u. die Mutterlauge von deren Krystallisation lieferte noch 1,6 g Imidazolpikrat, F. 212° (korr.) — Die ausgeätherte Mutterlauge vom 4-Bromimidazol hinterließ einen zähen, braunen Sirup, der nach mehrmaligem Krystallisieren aus W. 3 g Bromimidazolsulfonsäure ergab. — Bei 8-stdg. Kochen von 1 Mol. Tribromimidazol mit 5 Mol. Na-Sulfit resultierte eine bessere Ausbeute an 4-Bromimidazol. Aus W., Chlf. oder Bzl. Platten, F. 130–131° (korr.). Ll. in h. W., Ä., Aceton, Essigester, wl. in k. Chlf. oder Bzl., swl. in PAc. L. in verd. Säuren und Alkalien, unl. in Soda. — Hydrochlorid. Bei 100° getrocknet, F. 162–165° (korr.). Sl. in W., reagiert stark sauer. — Nitrat, aus W. in Nadeln, F. 135° unter Zers. (korr.). L. in ca. 5 Teilen sd. W. — Saures Oxalat, aus W. dünne Nadeln, F. 218° (Zers.). — Pikrat, aus W. gelbe Nadeln, F. 162° (korr.). — Die Nitrierung von 4-Bromimidazol ergibt in 87% Ausbeute 4-Brom-5-nitroimidazol. Aus W. farblose Nadeln, F. 279° (Zers., korr.). Wl. in h. A., swl. in k. A., Ä. und Chlf. — Die Bromierung führt zu 2,4-Dibrom-5-nitroimidazol, flache Nadeln, identisch mit dem Nitrierungsprod. von 2,5-Dibromimidazol. — 4-Bromimidazol läßt sich mit 70%ig. Oleum sulfieren zur selben Bromimidazolsulfonsäure, die auch aus Tribromimidazol u.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entsteht. F. 280° (Zers., korr.). — 4,5-Dibromimidazol. Aus W. bzw. Eg. Nadeln, F. 225° (korr.). — Ll. in A., Ä., Eg., Aceton und Essigester, wl. in h. W., swl. in k. W., Chlf., Bzl. und PAc. L. in k. Alkalien. — Hydrochlorid, Zers. und Aufschäumen bei 250° (korr.). — Nitrat, F. ca. 115° (Zers., korr.). — Red. mit Na-Sulfit führte zu 4-Bromimidazol, Nitrierung ließ sich nicht bewerkstelligen. — 4-Bromimidazol-5-sulfonsäure,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{BrS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . F. 280° (Zers., korr.). L. in weniger als 2 Teilen h. W. und ca. 35 Teilen k. W., fast unl. in A. — Ba-Salz, aus W. flache Nadeln. — Hydrolyse mittels konz. HCl ergibt 4-Bromimidazol. — Unter Verbesserung der Methode von FARGHER und TYMAN (Journ. Chem. Soc. London 115. 228; C. 1919. III. 570) stellten Vff. aus Imidazol-4,5-dicarbonensäure die Imidazol-4-carbonsäure dar. Deren Äthylester ergab bei der Bromierung bei 15–20° in Chlf. den 2,5-Dibromimidazol-4-carbonsäureäthylester. Aus W. prismatische Nadeln, F. 147° (korr.). Sl. in A., Ä., Aceton und Essigester, ll. in Eg. u. Chlf., wl. in Bzl., fast unl. in PAc. L. in verd. Säuren u. Alkalien. — Hydrolyse führt zunächst zu 2,5-Dibromimidazol-4-carbonsäure. Krystallisiert aus W. mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in prismatischen Nadeln, mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in vierseitigen Platten. Sl. in A., Ä. Essigester, Aceton, ll. in h. W., l. in

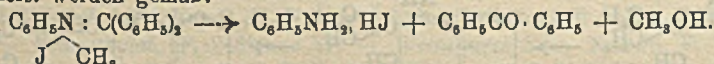
verd. Säuren und Alkalien, wl. in k. W., fast unl. in Chlf., Bzl., PAe. — Weitere Hydrolyse des Esters ergibt 2,5-Dibromimidazol,  $C_3H_2N_2Br_2$ . Prismatische Nadeln aus W., F. 193° (korr.). Sll. in A., Aceton, Essigester, ll. in Ä., Eg., l. in b. W., swl. in k. W., Chlf., Bzl. und PAe. L. in verd. Säuren und Alkalien. — Hydrochlorid, F. zwischen 120 und 130°. — Red. mit Na-Sulfit läßt 4-Bromimidazol entstehen, Nitrierung führt zu 2,4-Dibrom-5-nitroimidazol,  $C_3HO_2N_3Br_2$ . Aus W. flache Nadeln, die sich bei ca. 170° schwärzen, aber bis 270° nicht schm. Wl. in h., swl. in k. W. Unl. in konz. HCl, schwach gelb l. in verd. Alkalien. — Zum Schlusse sind die Farben zusammengestellt, die die neuen Verb. mit Na-p-diazosulfanilat geben. (Journ. Chem. Soc. London 121. 947–58. Juni. [2/5.] Manchester, Univ., Municipal Coll. of Techn.)

BEHRLE.

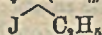
E. Knövenagel, *Zur Kenntnis der Ketonanile*. II. Mitteilung. Hans Bähr, *Konstitution der N-Alkylketonanile und Überführung aliphatischer Ketonanile in Chinolinderivate*. (I. vgl. KNÖVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1722; C. 1921. III. 1157.) Für die bei der Spaltung der Ketonaniljodalkylate durch Alkali entstehenden N-Alkylketonanile kamen die Formeln (I.) oder (II.) in Betracht. Gegen



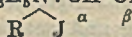
(II.) sprach die Unters. der Jodalkylate von Verb. mit N-C-Doppelbindung, z. B. Benzalanilin, bei denen ebenfalls die B. eines Dreiringes bei Spaltung mit Alkali möglich ist, aber nicht eintritt. Das Anlagerungsprod. von  $C_6H_5J$  an Benzylidenanilin zers. sich schon an feuchter Luft in p-Toluidin, Benzaldehyd, A. und HJ (HANTZSCH und SCHWAB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 837; C. 1901. I. 1099), ähnlich ist das Verh. der Jodmethylate von Benzophenonanil und -p-tolil, die von Alkali zers. werden gemäß:



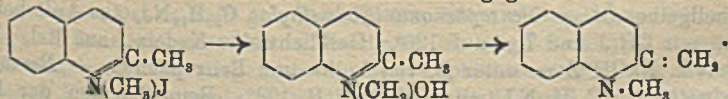
Auch bei der Dest. im Vakuum fand keine B. von Dreiringverb. statt. Eine Entscheidung mit Hilfe der bei den Nitrosodialkylanilinen mit Alkali eintretenden Spaltung war nicht möglich, da die Einw. von  $N_2O_5$  einen anderen Verlauf nahm, vermutlich unter Anlagerung an die Doppelbindung des aliphatischen Restes. Aus Acetonanil konnte durch J in alkal. Lsg. ein Dijodadditionsprod. erhalten werden. Entscheidend für (I.) ist die Identität des Jodäthylats von Methylaceton-p-tolil mit dem Jodmethylat von Äthylaceton-p-tolil:  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Die



Möglichkeit der B. von Trialkyldihydroindol scheidet wegen der Umwandlung der Alkylidenalkylaniline in Chinolinderivv. (vgl. unten) aus. Mit der Formel (I.) stehen die Rkk. im Einklang, auch die Unmöglichkeit einer HJ-Abspaltung aus Benzalaniljodalkylaten. Nur solche Jodalkylate werden entsprechende ungesättigte Dialkylaniline liefern, die gemäß  $C_6H_5N : CH \cdot CH(R')(R'')$  verfügbaren H am  $\beta$ -C-Atom

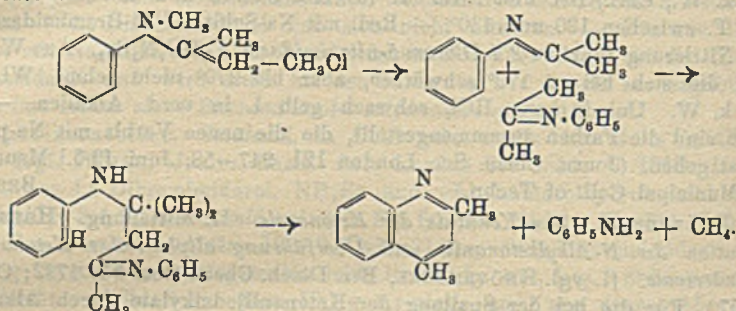


zum N haben. In Übereinstimmung hiermit steht das Verh. der Jodalkylate von Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin- und Mesidinderivv. gegen Alkali:

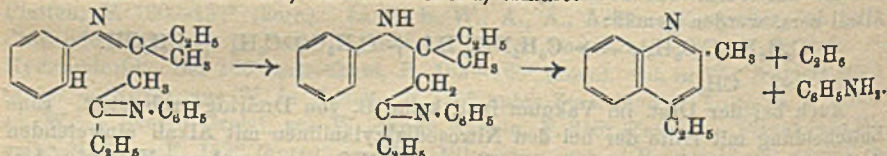


Ähnliche Zwischenprodd., wie die Chinaldiniumbasen (vgl. VONGERICHTEN u. ROTTA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 141; C. 1911. II. 472) konnten bei der Spaltung von Acetonaniljodalkylaten nicht gefaßt werden. — Einw. von trockner HCl auf

Isopropylmethylanilin liefert fast quantitativ 2,4-Dimethylchinolin unter B. von Anilin,  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ähnlich wie Äthylidenanilin Chinaldin (v. MÜLLER und PLÖCHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1293; C. 94. II. 98), wahrscheinlich in folgenden Phasen:



Solche Rkk. sind ganz allgemein mit den Ketonanilen und Isopropenylalkylanilinen durchführbar, und zwar mittels  $\text{HCl}$ -Gas bei  $150^\circ$ , in der Bombe bei  $250$  bis  $300^\circ$  und durch  $\text{AlCl}_3$ , Chlorzink und andere Halogenwasserstoffsäuren. Da aus Acetonanil leicht 2,4 Dimethylchinolin ohne Entw. von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  entsteht, ist die Deutung der B. von Chinolin nach BEYER (Journ. f. prakt. Ch. 33. 393) nicht wahrscheinlich. Beim Aceton-p-tolil ist bei Chinolinbildung nur die von 2,4,6-Tri-methylchinolin möglich; beim Äthylmethylketonanil, wo verschiedene Möglichkeiten bestehen, wurde  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit 10–20%  $\text{CH}_4$  abgespalten unter B. von 2-Methyl-4-äthylchinolin, da die Oxydation des Prod. 2-Methylchinolin-4-carbonsäure ergab. Der Verlauf der Rk. wird, wie nachstehend, erklärt:



Acetonanil (zur Darst. genügt 10-stdg. Erhitzen) zeigt krystallisiert eine blauviolette Luminescenz. Beim Zers. des glasigen Acetonaniljodmethylats (nicht aus krystallisiertem) mit 10%ig.  $\text{NaOH}$  wurde neben dem öligen Isopropenylmethylanilin (früher Methylacetanil) bei der Dest. im Vakuum ein harziger Rückstand erhalten, teilweise l. in Ä. Dabei bleibt eine Base  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  ungel. Aus Essigester, A., Bzl. oder Aceton Nadeln, F.  $147^\circ$ . Außer der Base aus glasigem oder krystallisiertem Jodmethylat B. einer Verb., F.  $181^\circ$ , aus Essigester mit Tierkohle, ll. in W. und A., vom Verh. eines Jodmethylats. — *Acetonanildimethylsulfat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$ , aus den Komponenten in Ä. Blättrige, silberglänzende Krystalle, aus A. F.  $148^\circ$ . Mit wss.  $\text{NaOH}$  B. von Isopropenylmethylanilin. — Beim Aceton-p-tolil analoge Rk. — Aus *Isopropenylmethylanilin* in verd.  $\text{HCl}$  mit  $\text{NaNO}_2$  unter Eiskühlung Nd. unter Dunkelfärbung und Schäumen, aus A. F.  $85-91^\circ$ . — *Isopropenylmethylanilindijodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NJ}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{J})\text{CH}_2\text{J}$ , in sd. A. mit J. Feucht braune Krystalle, aus A., trocken pyritähnlich, F.  $138-140^\circ$ . Mit w. Alkali hellgelbes Öl. — *Benzophenonanjodmethylat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NJ}$ , aus Anil bei 6-stdg. Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Lg. auf  $120^\circ$ . Gelblichweiße Nadeln, aus Bzl. F.  $120^\circ$ . Schon mit k.  $\text{NaOH}$  Zers. unter B. von Anilin und Benzophenon. — *Benzophenon-p-toliljodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NJ}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $198^\circ$ . Beim Kochen der Lsg. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  einige Minuten B. von Benzophenondimethylacetal,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$  (STRAUS und ECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3005; C. 1906. II. 1427). Mit w. W. Hydrolyse zu Benzophenon u. p-Toluidin. — Bei der trocknen Dest. im Vakuum

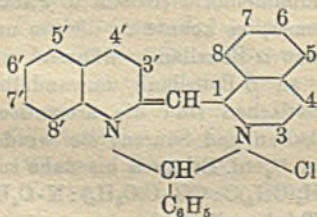
gab Acetonaniljodmethylat bei langsamem Erhitzen unter Zers. HJ und Isopropenylmethylanilin, Benzophenonanjodmethylat Anilin und Benzophenon, analog war das Verb. von Benzophenon-p-toliljodmethylat. N-Benziliden-p-toluidinjodmethylat (HANTSCH u. SCHWAB, l. c.) gab außer Harz nur p-Toluidin. — *Isopropenyläthyl-p-toluidinjodmethylat*,  $C_{13}H_{20}NJ$ , aus den Komponenten oder aus  $C_2H_5J$  und Isopropenylmethyl-p-toluidin. Aus E. hellgelbe Nadeln, F. 246°. — Isopropenylmethylanilin gibt bei Einw. von  $PCl_5$  (am besten 1 Mol.) einen dunkelblauen Farbstoff, in A. dunkelblau l., daraus mit W. in dunkelblauen Flocken: unl. in wss. Alkalien, in konz. Säuren dunkelbraun l., mit Alkali wieder fällbar. In alkoh. Kali dunkelbraun l. Wolle wird dunkelblau gefärbt. Da die Toluidinverb. keinen analogen Farbstoff liefert, ist bei der B. des Farbstoffs Anteil des p-H bei der Rk. anzunehmen, für dessen Zus. eine analoge wie für den aus  $PCl_5$  und  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5$  in Frage kommt. Bei der Einw. von Phosgen auf Isopropenylmethylanilin, dann  $POCl_3$ , entstand ein Farbstoff, der eine dem Parafuchsin ähnliche Konst. haben muß. — Beim Erhitzen der Base auf 180–200° und Einleiten von trockenem HCl entstand neben  $CH_4$  und  $CH_2Cl$  2,4-Dimethylchinolin. — *Pikrat*, aus A. F. 194°. — *Weinsaures Salz*,  $C_{11}H_{11}N$ ,  $C_4H_5O_6$ , aus A. F. 158°. 10° höher Zers. unter  $CO_2$ -Entw. u. B. eines violetten Harzes. — *Jodmethylat*, F. 211° aus A. (nach BEYER, Journ. f. prakt. Ch. 33. 393 höher) gibt mit Alkalien ein gelbes sich rasch unter B. von cyaninartigen Farbstoffen veränderndes Öl, das mit wss. Weinsäure ein *Salz*,  $C_{13}H_{13}N$ ,  $C_4H_5O_6$ , F. 148° aus A. liefert. — *2,4-Dimethylchinolin* entstand auch mit HCl bei 180–200° aus Acetonanil neben  $CH_4$  und  $C_2H_6$ . — *2,4,6-Trimethylchinolin*, Kp.<sub>13,5</sub> 146–148°, F. 65,5°, aus Aceton-p-tolil neben  $CH_4$ , auch aus Isopropenyl-p-toluidin neben  $CH_4$ ,  $CH_2Cl$  und p-Toluidin. Chlorhydrat, F. 268–272°, bei 245° Bräunung. — *Weinsaures Salz*, aus A. F. 172°. *Jodmethylat*, F. 245–247° aus A. (vgl. PFITZINGER, Journ. f. prakt. Ch. 38. 40). — *4-Äthyl-2-methylchinolin*,  $C_{12}H_{13}N$ , aus Äthylmethylketonanil neben  $C_2H_6$  u.  $CH_4$  (s. o.). — *Jodmethylat*, F. 246° aus W. — *Weinsaures Salz*, Nadeln, F. 149° aus A. — Oxydation der Base mit  $K_2Cr_2O_7$  u.  $H_2SO_4$  ergab *2-Methylchinolin-4-carbonsäure*, F. 244° aus W. mit Tierkohle (vgl. PFITZINGER, Journ. f. prakt. Ch. 56. 283; C. 98. I. 102). — *4-Äthyl-2,6-dimethylchinolin*,  $C_{14}H_{17}N$ , beim Spalten von Äthylmethylketon-p-tolil, hellgelbes Öl, Kp.<sub>30</sub> 169–171°. Weinsaures Salz, aus A. F. 173°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1912–28. 17/6. [8/4].) BENARY.

E. Knövenagel†, *Zur Kenntnis der Ketonanile*. III. Mitteilung. Oscar Goos, *Über fettaromatische Ketonanile*. (Veröffentlicht von H. Bähr.) (III. vgl. H. KNÖVENAGEL und BÄHR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1912; vorst. Ref.) Auch gemischt aliphatisch-aromatische Ketonanile geben Ringschluß zu Chinolinderivv., wie die rein aliphatischen. Zur Unters. dienten Acetophenonanil und Desoxybenzoinanil, deren direkte Darst. aus Anilin und Keton nicht gelingt (KNÖVENAGEL, Journ. f. prakt. Ch. 89. 8; C. 1914. I. 892). Aus Acetophenon (auch Chlorid) mit Anilin und J entsteht immer 1,3,5-Triphenylbenzol. Die B. der Anile trat aber beim Erhitzen der Acetale, (R)(R')·C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2932; C. 97. I. 285) mit Anilin ein. Das so erhaltene Desoxybenzoinanil ( $\alpha$ ) war mit dem  $\beta$ -Anil aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzanilidimidchlorid (BUSCH u. FALCO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2932; C. 97. I. 285) isomer, es konnte zu diesem umgelagert werden. Das  $\alpha$ -Anil gab bei der Oxydation  $\alpha$ -Benzilanil, während aus der  $\beta$ -Verb.  $\beta$ -Benzilanil entsteht.  $\alpha$ -Benzilanil ist zu  $\beta$ -Benzilanil umwandelbar (KNÖVENAGEL, l. c.). Im Gegensatz zu den aliphatischen sind die aromatisch-aliphatischen Ketonanile wenig beständig gegen Alkalien und Säuren; sie werden schon durch w. W. zers. Acetophenonanil spaltet bei  $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen bis nahe zum Kp. 1 Mol. Anilin ab unter B. von Dypnonanil,  $C_6H_5(CH_2)C : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$ , bei weiterem Erhitzen treten 3 Mol. Anil zu 1,3,5-Triphenylbenzol zusammen. In

Ggw. von 1% J werden die Kondensationszeiten auf die Hälfte verkürzt. Die Spaltung, wie beim Acetonaniljodmethylat, liefert beim Acetophenonanil nur Acetophenon und Anilin. Desoxybenzoinanil wird noch leichter hydrolysiert. Beim Stehen an trockner Luft wird es zu Benzilanil oxydiert. Bei Ggw. von Feuchtigkeit erfolgt teilweise Spaltung zu Benzaldehyd und Benzanilid neben Benzoesäure aus diesem. Trockenes Benzilanil war nach Umlagerung zur  $\beta$ -Form beständiger. Acetophenonanil ist mittels HCl in 2-Methyl-4 phenylchinolin überführbar. — *Acetophenonanil*,  $C_{14}H_{13}N$ , beim Kochen von Acetophenonacetal (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3908; C. 1907. II. 1511) und Anilin, Vorlauf Anilin, Nachlauf Dypponanil (vgl. unten), Kp.<sub>15</sub> bis 170°, F. 41°, unl. in W., l. in k. A. und Bzl., ll. in h. A., sl. in Ä., Aceton, Chlf. Frisch dest. hellgelb, färbt sich an der Luft rasch dunkelgelb und zerfällt allmählich. Chlorhydrat, flockiger Nd., F. 190°, in absol. Ä. mit trockenem HCl. Mit verd. HCl erst Leg., nach wenigen Minuten Nd. von Acetophenon. — *Dypponanil*,  $C_{15}H_{15}N$  (vgl. oben), ferner beim Erhitzen von Acetophenonanil, ca. 1/2 Stde., fast zum Sieden, F. 98° mit A. Beim Erhitzen B. von 1,3,5-Triphenylbenzol. Beim Erwärmen mit verd. HCl Hydrolyse. — *Acetophenonaniljodmethylat*,  $C_{15}H_{15}NJ$ , aus den Komponenten beim Stehen. Mit Ä. gefällt. Aus A. oder A. + Lg. dünn, rhomboederähnliche Krystalle, F. 209°, darüber Zers. unter Blaufärbung. Zll. in k., ll. in w. A., l. in Aceton, wl. in Eg., swl. in Ä., PAe. und Bzl. — *Acetophenonanildimethylsulfat*,  $C_{16}H_{19}O_4NS$ , Darst. in Ä., F. 159° aus A.; sl. in W. und w. A., l. in k. A. und Aceton, wl. in Bzl., swl. in Ä. und Essigester. Mit NaOH B. von Acetophenon und Anilin. — *Weinsäures 2-Methyl-4-phenylchinolin*,  $C_{18}H_{13}N, C_4H_8O_6$ , aus salzsaurem Acetophenonanil bei 180–190° unter Abspaltung von Bzl. und Anilin. Aus Fraktionen, Kp.<sub>14–15</sub> 180–210° mit alkoh. Weinsäure, F. 104° aus A. Daraus freie Base. Im Nachlauf 1,3,5-Triphenylbenzol. — *Desoxybenzoinacetal*,  $C_{18}H_{22}O_2$ , aus Desoxybenzoin und Orthoameisensäureester in Ggw. von 0,1% konz. HCl. Mit Na-Alkohol alkal. gemacht, im Vakuum dest., Kp.<sub>14</sub> 172°, stark lichtbrechendes Öl. Mit HCl Hydrolyse. — *Desoxybenzoinanil*,  $\alpha$ -Form,  $C_{20}H_{17}N$ , aus Acetal und Anilin bei 1/2std. Sieden. Kp.<sub>13</sub> 215°, F. 74° aus A. Hellgelbe, fast weiße, dünne Prismen, wl. in k., ll. in h. A., Ä., Bzl. und Aceton, sl. in CS<sub>2</sub>. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> smaragdgrün l. Zerfließt in Ggw. von Feuchtigkeit unter Zers. in Desoxybenzoin und Anilin. Umlagerung zur  $\beta$ -Form (BUSCH und FALCO, l. c.) bei 3/4–1std. Erhitzen im Vakuum zum Sieden. Mit verd. HCl bei 40–50° Hydrolyse. — *Salzsaures  $\alpha$ -Desoxybenzoinanil*, aus Anil in Ä. mit HCl-Gas. Hellgelber, feinkrystallinischer Nd., F. 178–170°. Trocken an der Luft beständig. Mit W. Hydrolyse. —  *$\alpha$ -Desoxybenzoinanildimethylsulfat*,  $C_{22}H_{25}O_4NS$ , in Ä. aus den Komponenten. Glimmerartige, glänzende Krystalle, F. 139°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1929–37. 17/6. [8/4.]) BENARY.

John Edmund Guy Harris und William Jackson Pope, *Isochinolin und die Isochinolinrote*. Die auf der Tatsache, daß Isochinolin eine viel stärkere Base ist als Chinolin, fußende Methode von WEISZGEBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3175; C. 1915. I. 157; D.R.P. 285666; C. 1915. II. 449), um Isochinolin aus der Chinolinfraktion des Teers abzuschneiden, verbesserten Vff. soweit, daß es gelang,

1 1/2% des Gewichts der Chinolinfraktion an Isochinolin zu gewinnen. — *Isochinolinrot* (vgl. nebenst. Formel) wurde, nach HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 9) aus Isochinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid + ZnCl<sub>2</sub>, dargestellt, nur in einer Ausbeute von 50% des verwendeten Isochinolins erhalten, während AlCl<sub>3</sub> als Katalysator 70% des von anorganischen Verunreinigungen freien Prod. lieferte.

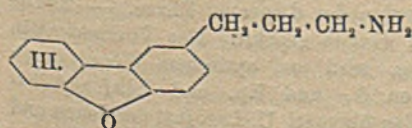
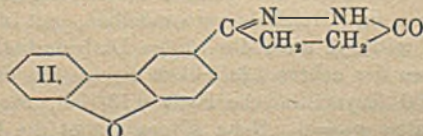
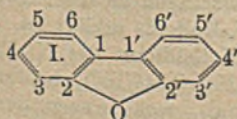




Experimenteller Teil. Von der Fraktion 230–255° des Chinolins des Kohlenteers wurden 387 g  $\frac{1}{2}$  Minute mit 4-n.  $H_2SO_4$  (600 ccm) im Scheidetrichter stark geschüttelt, und die ungelöste Base (20%) mit etwas Benzol entfernt. Die  $H_2SO_4$ -Lsg. wird mit 4-n.  $NH_3$ -Lsg. (120 ccm) versetzt, wobei wieder 20% des Gehalts an Base mit etwas Benzol herausgenommen werden können. Diese Behandlung mit  $NH_3$  (immer so viel, um 20% an Base freizumachen) und Extraktion mit Bzl. werden mehrmals wiederholt. Nach 7-maliger Ausführung waren noch 6,9% (26,7 g) des Ausgangsmaterials in der  $H_2SO_4$ -Lsg. Ist aus mehreren Verarbeitungen genügend Material beisammen, so wird die dest. Base im doppelten Vol. A. gel., und die berechnete Menge  $H_2SO_4$  langsam unterhalb 30° unter Rühren zugetropft. Das saure Isochinolinsulfat krystallisiert sofort aus, und wird aus 8–9 Teilen A. umkrystallisiert bis zum F. 206,5°. Hieraus gewonnenes *Isochinolin* siedet scharf bei 242,5° unter 760 mm. F. 24,25°. Für *Chinolin* ergab sich  $Kp_{760}$  236,5°, für *Chinaldin*  $Kp_{760}$  247,2°. — *Isochinolinrot*,  $C_{18}H_{13}N_2Cl$ . Zu 5 g *Isochinolin*, 5,2 g *Chinaldin* und 2,5 g wasserfreiem  $AlCl_3$  wurden bei 90° (Ö bad) 7,6 g Benzotrichlorid gegeben, dann 1 Stde. auf 150–155° erhitzt, die feste M. in verd. A. aufgenommen, 1 l 10%ig.  $Ca(OH)_2$ -Lsg. zugefügt. Nach Dampfdest. der Basen wurde mit  $HCl$  versetzt und 4,2 g Farbstoff frei von anorganischen Substanzen erhalten. 1 g kann aus 380 ccm sd. W. + 3,8 ccm  $HCl$  umkrystallisiert werden. — *6'-Methylisochinolinrot*,  $C_{17}H_{21}N_2Cl$ . Mit p-Toluchinaldin. Kleine rote Nadeln. Mit  $ZnCl_2$  Ausbeute schlechter. — *6'-Äthylisochinolinrot*,  $C_{18}H_{23}N_2Cl$ . Mit 6-Äthylchinaldin. Kleine carmesinrote Krystalle. — Die Methyl- und Äthylderiv. sind in W. viel weniger l. als *Isochinolinrot*, als photographische Sensibilisatoren in der Wrkg. ihm gleich. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1029–33. Juni. [10/5.] Cambridge, Univ.)

BEHLE.

Fritz Mayer und Wilhelm Krieger, *Studien in der Reihe des Diphenylenoxyds*. Vff. haben bei einer später zu veröffentlichenden Arbeit  $\gamma$ -Diphenylenoxyd- $\gamma$ -oxo-n-buttersäure und  $\gamma$ -Tetrahydrodiphenylenoxyd- $\gamma$ -oxo-n-buttersäure erhalten u. haben untersucht und bewiesen, daß der Rest  $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  in das Molekül des Diphenylenoxyds (I.) in Stellung 5 eingetreten ist, da bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  *Diphenylenoxyd-5-carbonsäure* vom F. 246–247° entsteht, die auch synthetisch über das *5-Methyldiphenylenoxyd* erhalten werden konnte und auch aus dem *Acetyldiphenylenoxyd* von GALEWSKY (LIEBIGS Ann. 264. 191) mit Chlorkalk entsteht. Danach muß aber die *Diphenylenoxydcarbonensäure* von BORSCHKE u. BOTHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1941; C. 1908. II. 172) vom F. 266°, sowie die *Nitroverb. des Diphenylenoxyds* und die anderen daraus gewonnenen Verb. eine andere als die von diesen Autoren angenommene Konst. haben. Während also der Nitrorest offenbar nicht in p-Stellung zum O tritt, nimmt das Br ebenso wie die Acetylgruppe die Stellung 5 ein. Aus den Oxybuttersäuren wurden noch die Buttersäuren und aus diesen die entsprechenden Propylamine dargestellt, die keine morphium-ähnliche Wrkg. zeigten.



IV. 3.

Versuche. *5-Bromdiphenylenoxyd*,  $C_{18}H_{13}OBr$ , aus *Diphenylenoxyd* und  $Br$  in  $CS_2$ , Nadeln aus A., F. 108–109°,  $Kp_{40}$  220°. Gibt mit  $Mg$  und  $CO_2$  *Diphenylenoxyd-5-carbonsäure*,  $C_{18}H_{13}O_3$ , Nadeln aus A., F. 246–247°. — *2-Nitro-*

*4'-methylidiphenyläther*,  $C_{13}H_{11}O_2N = (NO_2)_2C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3)$ . Aus p-Kresol, K u. o-Bromnitrobenzol in Naphthalin (220°), Prismen aus A., F. 48–48,5°, Kp.<sub>17–18</sub> 230 bis 232°. — *2-Amino-4'-methylidiphenyläther*,  $C_{13}H_{13}ON$ , durch Red. mit alkoh.  $(NH_4)_2S$ . Kp.<sub>15</sub> 195°. Gibt beim Diazotieren und Kochen mit 50%ig.  $H_2SO_4$  *5-Methylidiphenylenoxyd*,  $C_{13}H_{10}O$ . Nadeln aus A., F. 45°, Kp.<sub>00</sub> 160°. (Nebenher wurden noch folgende Verbb. dargestellt: *2-Nitro-4'-carboxymethoxyldiphenyläther*, aus o-Bromnitrobenzol und p-Oxybenzoesäuremethylester, gelbe Prismen aus A., F. 88°. — *2-Amino-4'-carboxymethoxyldiphenyläther*, Nadeln aus Lg., F. 88–89°. — *2-Nitro-4'-carboxyldiphenyläther*, Nadeln aus Xylol, F. 184°. — *2-Amino-4'-carboxyldiphenyläther*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 120–121°. —  $\gamma$ -*Diphenylenoxyd-5- $\gamma$ -oxo-n-buttersäureäthylester*, Kp.<sub>2–3</sub> 260°, gibt bei der Red. nach CLEMMENSEN  $\gamma$ -*Diphenylenoxyd-5-n-buttersäureäthylester*, Kp.<sub>10</sub> 260°. —  $\gamma$ -*Diphenylenoxyd-5-n-buttersäure*,  $C_{16}H_{14}O_3$ , Nadeln aus Lg., F. 112–113°. — *Chlorid*, Kp.<sub>10–13</sub> 270–272°. — *Amid*, Blättchen aus Toluol, F. 157°. — *Hydrazid*, derbe Krystalle aus Bzl. oder A., F. 122–123°. —  $\gamma$ -*Diphenylenoxyd-5-n-propylurethan*,  $C_{18}H_{18}O_3N = C_{17}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$ , aus vorstehendem Hydrazid über das Azid, Nadeln aus Lg., F. 73–74°. Gibt mit alkoh. KOH  $\gamma$ -*Diphenylenoxyd-5-n-propylamin*,  $C_{15}H_{15}ON$  (III), Kp.<sub>17–18</sub> 230–232°, erstarrt in einer Kältemischung. — *Chlorhydrat*, Blättchen aus verd. HCl, F. 219–220°. — *Acetylverb.*, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 120°. — *3-Diphenylenoxyd-5'-pyridazinon-6*,  $C_{16}H_{13}O_2N_2$  (II), aus Diphenylenoxyddoxobuttersäure und Hydrazinhydrat in sd. A., Nadeln aus Nitrobenzol, F. 199–200°. Gibt mit Br in Eg. bei 100° *3-Diphenylenoxyd-5'-pyridazon-6*,  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , Nadeln aus Tetralin, F. 259–260°. Gibt mit  $POCl_2$  *3-Diphenylenoxyd-5',6-chlorpyridazin*, Blättchen aus Xylol, F. 204–205°. — *Tetrahydrodiphenylenoxyd*, aus Diphenylenoxyd mit Na u. Cyclohexanol, Kp. 265–270°. —  $\gamma$ -*Tetrahydrodiphenylenoxyd-5- $\gamma$ -oxo-n-buttersäure*, Krystalle aus Bzl., F. 152–153°. — *Äthylester*, Nadeln aus A., F. 68–69°, Kp.<sub>23</sub> 277–278°. —  $\gamma$ -*Tetrahydrodiphenylenoxyd-5-n-buttersäureäthylester*, Kp.<sub>23</sub> 253–255°. —  $\gamma$ -*Tetrahydrodiphenylenoxyd-5-n-buttersäure*,  $C_{16}H_{13}O_3$ , Blättchen aus Lg., F. 119 bis 120°. — *Hydrazid*, Nadeln aus A., F. 125,5–126,5°. — *Urethan*,  $C_{18}H_{15}O_3N$ , Nadeln aus Lg., F. 68–69°, liefert mit alkoh. KOH  $\gamma$ -*Tetrahydrodiphenylenoxyd-5-n-propylamin*,  $C_{15}H_{19}ON$ , Kp.<sub>23</sub> 220–230°. — *Chlorhydrat*, Nadeln aus verd. HCl, F. 253–254°. — *Acetylverb.*, Blättchen aus Lg. + Bzl., F. 118°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1659–66. 17/6. [6/4.] Frankfurt a. M.)

POSNER.

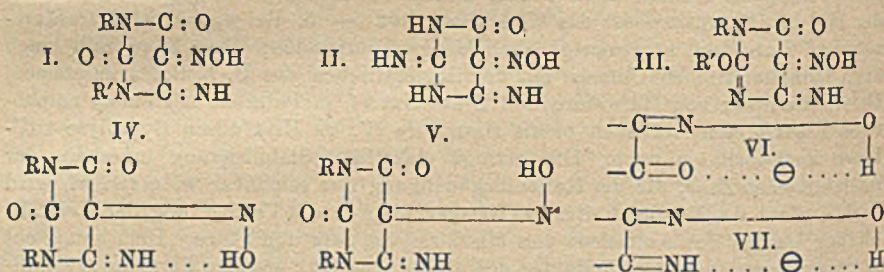
H. Schade, *Die physikochemischen Gesetzmäßigkeiten des Harnsäurekolloids und der übersättigten Harnsäurelösungen*. 1. Die Eigenschaften des intermediären Harnsäure-(U-)Kolloids werden an der U-Gallerte (vgl. SCHADE und BODEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 347; C. 1913. I. 1902) ausführlich dargestellt. Die Erscheinungen des Alterns, das Trübwerden der ursprünglich klaren Gallerte schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde., allmähliches Schrumpfen und krystallinische Umbildung zeigen das Kolloid als labile Zwischenstufe, dessen Dauerhaftigkeit durch niedere Temp. begünstigt wird. Das U. in der Gallerte ist im Gegensatz zum krystallinischen Nd. wieder in Ionen und Moleküle verwandelbar, mit denen es sozusagen im Gleichgewicht steht, wodurch auch die völlige Dialysierbarkeit des U.-Kolloids erklärt ist. Die Grenzen der echten Löslichkeit liegen für die frische Kolloidform des Na-U. bei 0,91/100 (krystallinische Form 0,13/100), für K-U. 1,2/100 (0,248/100), beides bei optimalem  $p_H=6$ . Beim Altern nimmt die Löslichkeit ab, wohl wegen der zunehmenden Teilchengröße und dem Festwerden der dispersen Phase. — 2. Die Zustandsformen des U. in der übersätt. Lsg. werden geprüft. Das Vorhandensein des Kolloids schon in der noch klaren Lsg. wird auf optischem Wege, durch Ultrafiltration, Viscositätsmessung, Best. von A- und Kp. und Leitfähigkeitsmessungen erwiesen. Anfangs bestehen in der übersätt. U.-Lsg. fast nur Ionen und Moleküle, diese vereinigen sich bald zu größeren Aggregaten und Kolloidformen.

Alle bestehen nebeneinander, am instabilsten ist das Kolloid. Je mehr Kolloid vorhanden, um so schneller geht die irreversible Ausfällung von statten. Aus diesem wechselnden Vorhandensein der Zustandsformen erklärt Vf. im Gegensatz zu GUDZENTS Lactam- und Lactimhypothese die Veränderlichkeit des Löslichkeitsverh. — 3. Die Formbesonderheiten der Harnsäureabscheidungen aus übersätt. Lsg. werden sehr eingehend mit Zeichnung erläutert. Sie stehen in enger Beziehung zur [H]. — 4. Das U.-Kolloid wird vom Vf. als Ursache der abnormen „Löslichhaltung“ der Übersättigungen angesehen. Die Kolloidbildung wird stark vom  $p_H$  beeinflusst und zeigt eine maximale Begünstigungszone, vom Vf. als N-Zone bezeichnet, zwischen  $p_H$  5,5—7. In dem genau gleichen Gebiet ist auch die Löslichhaltung in der übersätt. Lsg. am größten, mit einem Maximum bei  $p_H=6$ . In dieser N-Zone ist bei sehr geringer Übersättigungskonz. und geringerer Fällungsgeschwindigkeit Kolloid nach kurzer Zeit nachweisbar. Infolge Nichtbeachtung der Rk. hat KOHLER meist das Kolloid vermißt. — 5. Bei  $p_H=6$  ist Harnsäuresalz und Harnsäure in genau gleichen Mengen vorhanden; diese Zone fällt auch nach kataphoretischen Unterss. mit der isoelektrischen des U.-Kolloids zusammen. Diesen Komplex von Harnsäure und Urat setzt Vf. in Parallele mit einem amphoteren Elektrolyten, da auch er als Harnsäure  $H^+$ , als Urat durch Hydrolyse  $OH^-$  Ionen abdissoziieren kann. Die geringe elektrische Stabilisierung innerhalb der isoelektrischen Zone, die der Kolloidbegünstigung nur scheinbar widerspricht, wird nach Ansicht des Vf. bei weitem wettgemacht durch die Verzögerung der Krystallbildung infolge des Auftretens von Mischlsg. von Salz und Säure. Dem entspricht in dieser Zone auch der Charakter des abgesetzten Nd.: tropfige Formen, krystallinische Sphärolithe. — 6. Mit sinkender Temp. zeigt sich eine Verbreiterung der Zone des Kolloidauftretens. Kühlt man die h. hergestellte übersätt. Uratlsg., mit HCl resp. NaOH auf verschiedene  $p_H$  justiert, auf  $0^\circ$  ab, so tritt deutlich ein Optimum der Kolloidbildung im alkal. sowie im sauren Gebiet auf, die als elektrostabile U.-Kolloide im Gegensatz zu denen in der N-Zone wochenlang haltbar sind. Die Begünstigung der Kolloidbildung durch Kationen zeigt die Reihenfolge  $NH_4 < Na < K < Li$ . Die Bedeutung der Neutralsalze und der kolloidstabilisierenden Schutzstoffe wird vom Vf. nur gestreift. (Ztschr. f. klin. Med. 93. 1—65. Kiel, Med. Klin. der Univ.)

FRITZ MÜLLER.\*\*

J. Lifschitz, *Farbisonomie und Salzbildung bei Imidoviolsäuren*. II. (zum Teil mitbearbeitet von B. B. Hepner.) (I. vgl. LIFSCHITZ und KRITZMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1719; C. 1918. I. 185.) Das Auftreten der  $\alpha$ -Imidoviolsäure und einer Anzahl ihrer Salze in mehreren farbverschiedenen Formen wurde an einer Reihe weiterer Vertreter dieser Körperklasse näher untersucht. Die untersuchten Violsäuren schließen sich in ihren Eigenschaften der  $\alpha$ -Imidoviolsäure (I, R und R' = H) an. Sie bilden schön gefärbte Krystalle, geben mit Alkalien und organischen Basen Salze verschiedener, aber stets höherer Farbe, mit starken Säuren farblose Salze. Die freien Säuren treten in mindestens 2, öfters aber mehreren farbigen und einer, meist sehr unbeständigen, farblosen Form auf. Die farb tiefere Form wird stets bei höherer Temp. erhalten, erklärt sich aber nicht durch  $H_2O$ -Verlust. Auch die Salze treten oft in farbverschiedenen Formen auf. Die (metallfreien) Imidoviolsäuren zeigen dieselben Eigentümlichkeiten und Absorptionsverhältnisse wie die polychromen Salze der gewöhnlichen Violsäuren, während die Säuresalze der Imidoviolsäuren analog den farblosen freien Violsäuren absorbieren. Für das Zustandekommen der Variochromieerscheinungen auch bei den Violuraten u. analogen Oximidoketonsalzen muß also die Anwesenheit eines Metallatoms oder einer molekülfremden Base unnötig sein. Notwendig ist lediglich Salzbildung, wie sie auch bei den Imidoviolsäuren, als inneren Ammoniumsalzen, besteht; denn elektrochemisch verhalten sich die Imidoviolsäuren ganz analog

typischen amphoterer Elektrolyten. Die Farbigekeit und Variochromie der Violorate u. Imidoviolorsäuren können also nicht einfach durch ihren Elektrolytecharakter erklärt werden. Die Verhältnisse können höchstens durch Nebervalenzformeln, wie die Cis-Formel IV. und die Trans-Formel V. umschrieben werden. Abgesehen von den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich auch aus optischen Daten, daß die sämtlichen farbigen Formen der Säuren Cis-Formen sein müssen. Die Trans-Struktur kommt dagegen den unbeständigen, aber in den Säuresalzen fixierten, farblosen Formen zu. Das Auftreten farbverschiedener Formen ist durch die verschiedene Nebervalenzverteilung zu erklären. Dabei symbolisieren die Nebervalenzbindungen nur die Verteilung des elektrischen Feldes eines Bindeelektrons, das den beiden bei der Salzb. beteiligten Gruppen gemeinsam zugehörig erscheint. (Vgl. VI und VII.) Vf. zeigt dann noch, daß hierdurch auch die Erscheinungen bei den Violoraten erklärt werden.

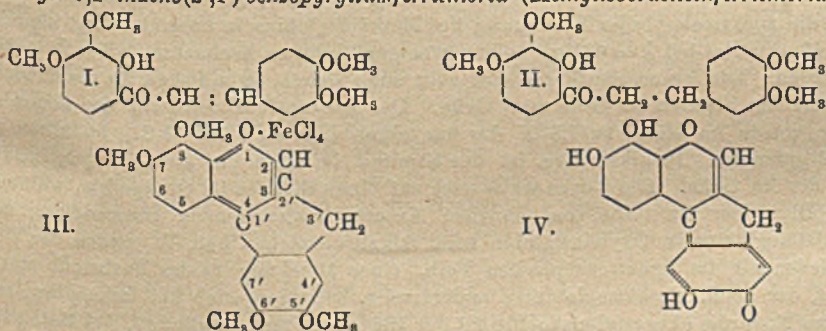


Versuche. *1,3-Diäthyl-4-imino-2,6-dioxohexahydropyrimidin*, aus N,N'-Diäthylharnstoff und Cyanessigsäure mit Essigsäureanhydrid und Lösen des entstandenen Prod. in NaOH, farblose Krystalle aus W., F. 127°, ll. in A., wl. in Ä. — *Diäthylimidoviolorsäure* (I., R und R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), aus vorstehender Verb. mit NaNO<sub>2</sub> und verd. Essigsäure, dunkelrote Nadeln, die sich bei 90° blauviolett färben und bei höherer Temp. zers. Die blaue Form wandelt sich bei Zimmertemp. wieder in die rote um. Farbe der Lsg. in Essigester und Pyridin blau, in Aceton blauviolett, in Chlf. und A. violett, in Bzl. und Phenol rotviolett, in W. rot. Die Salze mit starken Säuren sind farblos und meist zerfließlich. — *Hydrobromid*, Krystalle, die sich beim Aufbewahren zers. — *Gelbes Na-Salz*, aus der Säure mit konz. NaOH, wird an der Luft und beim Waschen mit W. rot. — *Rotes Na- und K-Salz*, beim Kochen der Säure in Aceton mit den Carbonaten. Die Salze zers. sich beim Stehen mit Alkali und beim Kochen mit W. — *Monophenylharnstoff*, aus Anilinchlorhydrat und K-Cyanat in W., Krystalle, F. 144°. — *Monophenylcyanacetylharnstoff*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·NH·CO·CH<sub>2</sub>·CN, aus vorstehender Verb. mit Cyanessigsäure und Essigsäureanhydrid. Nadeln aus A., F. 198°, ll. in h. W. und A., swl. in Ä. Lagert sich beim Erhitzen mit starker KOH um in *3-Phenyl-4-imidobarbitursäure*, Blättchen aus W., bei 230° noch nicht geschmolzen. — *3-Phenyl-4-imidoviolorsäure* (I., R = H, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus vorstehender Verb. mit NaNO<sub>2</sub> und Essigsäure, rote Nadelchen, die bei 85° blauviolett und beim Abkühlen wieder rot werden, blaue Krystalle mit 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Lsg. in A. und Chlf. blau, in Essigester tiefblau, in Pyridin blauviolett, in CH<sub>2</sub>OH blaurot, in W. rot. — Säuresalze farblos, Metallsalze farbig und unbeständig. — *Ag-Salz*, dunkelrot, verpufft beim Erhitzen. — *Diimidoviolorsäure* (II.), aus Imidomalonylguanidin, dunkelrot, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *2-Methoxy-4-imino-6-oxotetrahydropyrimidin*, aus Harnstoffisomethyläther und Cyanessigester. Lieferte bei der Nitrosierung *Methylisoimidoviolorsäure* (III., R = H, R' = CH<sub>3</sub>), hellrote bis carmoisinrote, krystallinische M., enthält Krystallwasser, färbt sich beim Liegen oberflächlich etwas violett, bei 130° violett, über 160° allmählich Zers., violett l. in W., rot in Pyridin, unl. in A., farblos in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Alkalisalze rot, Ba-Salz rosa, Ag-Salz blaviolett, Ag-NH<sub>4</sub>-Salz ziegelrot. — Dimethylisomidoviolursäure (III., R und R' = CH<sub>3</sub>), aus dem vorher erwähnten Tetrahydropyrimidin durch Methylierung und Nitrosierung. Violette Krystalle aus W., blaviolette Blättchen aus A., enthält 1 Mol. H<sub>2</sub>O, wird bei 77–78° blaugrün, bei 100° weinrot. Die rote Form läßt sich aus A. umkrystallisieren, die grüne Form entsteht am besten aus der blauen beim Kochen mit Essigester unter Abgabe des Krystallwassers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 1619–31. 17/6. [8/4] Zürich und Groningen, Chem. Instt. d. Univv.) POSNER.

Herbert Grace Crabtree und Robert Robinson, *Eine Synthese des Isobrasileins und einiger verwandten Anhydropyranolsalze*. Teil II. *Synthese des Isohämateins*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 113. 859; C. 1919. I. 954.) Vff. machen zuerst einige Ergänzungsangaben zu der in Teil I ausgeführten Synthese des Isobrasileins, bezw. seiner Homologen und führen dann die Synthese des Isohämateins nach folgendem Schema durch: Veratrylidengallacetophenondimethyläther (I.) wird reduziert mit H<sub>2</sub> (+ Pd) zu seinem Dihydroderiv. (II.). Beim Kochen mit Ameisensäure und ZnCl<sub>2</sub> geht dies über in ein Isohämateintetramethyläthersalz, das als das Ferrichlorid (III.) isoliert wurde, welches sich als identisch mit dem Ferrichlorid erwies, das ENGELS, PERKIN u. ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 93. 1152; C. 1908. II. 609) aus Hämatein herstellten. Das aus dem synthetischen Ferrichlorid gewonnene Isohämatein zeigte ebenfalls alle Eigenschaften der von HUMMEL u. A. G. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 41. 373) aus Hämatoxylin dargestellten Substanz.

Experimentelles. Isobrasileinferrichloridtrimethyläther, 2,6 g, wurden in das Sulfat übergeführt und mit 20 ccm konz. HCl 4 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde ausgewaschen, eingedampft und mit möglichst wenig verd. HBr in das *Isobrasileinhydrobromid* umgewandelt. Dunkel rötlich-orangefarbene Prismen, identisch mit dem aus Brasilein dargestellten Prod. — 7,5',6'-Trimethoxy-2-methyl-3,4-indeno(2',1')-benzopyryliumferrichlorid (*Methylisobrasileinferrichloridtri-*



methyläther), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>FeCl<sub>4</sub>. 2 g Dihydrobuteintrimethyläther werden mit 2 g ZnCl<sub>2</sub> in 15 ccm Acetanhydrid 10 Minuten gekocht und mit 15 ccm konz. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. in konz. HCl + 10 ccm Eg. das Oxoniumferrichlorid als braunes Pulver gefällt. Das Salz krystallisiert in 4 verschiedenen Modifikationen, die aber wahrscheinlich nicht Chromoisomere sind, einmal als gelber, krystallinischer Rückstand; dann als intensiv braune, glänzende mkr. Prismen von rhombischem Habitus; aus verd. HCl in orangefarbenen Nadeln von grünem Reflex; aus Aceton + A. in braunen, mkr. Prismen. Alle Proben schwärzen sich bei ca. 210° und schm. unter Zers. bei 226 bis 227°. Mit verschiedener Farbe u. Fluorescenz in den Lösungsm. l. Unl. in k. Bzl., wl. in h. Bzl. und CHCl<sub>3</sub>, swl. in k. Eg. und A., l. in W. mit grüner Fluorescenz, ll. in k. Aceton. — 7,5',6'-Trimethoxy-2-äthyl-3,4-indeno(2',1')-benzopyryliumferrichlorid, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>FeCl<sub>4</sub>. Bei Verwendung von Propionsäure statt

Acetanhydrid in obiger Rk. Aus Eg. orangegelbe Nadeln mit variablem F. Ll. in Lösungsmm. — *Veratrylidengallacetophenondimethyläther* (I.), dargestellt mit einigen Verbesserungen nach KOSTANECKI und RUDSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 936; C. 1905. I. 1027), wird mit  $H_2$  (+  $PdCl_2$ ) reduziert zu 2-Oxy-3,4-dimethoxyphenyl- $\beta$ -veratryläthylketon,  $C_{19}H_{21}O_6$  (II.). Aus A. silberige Blättchen, F. 88°. Ll. in den meisten Lösungsmm. Die alkob. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine braunviolette Färbung. L. in sehr verd. NaOH. — 2 g dieser Substanz, mit 20 g wasserfreier Ameisensäure u 5 g  $ZnCl_2$ , 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, ergaben auf Zusatz von  $FeCl_3$ -Lsg. *Isöhämateinferrichloridtetramethyläther*,  $C_{20}H_{19}O_6FeCl_4$  (III.). Aus  $CHCl_3$  hämatitrote Nadeln mit grünem Reflex. Dunkelt ab ca. 170° u. schm. bei 191° unter Zers. Die wss. Lsg. gibt mit Na-Acetat einen braunen Nd., der in Ä. teilweise sich schwach rosa löst u. jedenfalls die Pseudobase der Oxoniumsalze darstellt. — Die Entmethylierung erfolgt, wie beim entsprechenden Isobrasileinderiv. beschrieben, und liefert *Isöhämateinhydrochlorid* in tief orangefarbenen, mkr. Nadeln. Die wss. Lsg., nach Zusatz von  $Ag_2O$  filtriert u. eingedampft, ergibt den charakteristischen grünen Glanz des *Isöhämateins* (IV.). In allen Eigenschaften ist das Salz gleich dem aus Hämatein erhaltenen Prod. — 7,8,5,6'-Tetramethoxy-2-methyl-3,4-indeno(2',1')-benzopyryliumferrichlorid,  $C_{21}H_{21}O_6FeCl_4$ . Aus II. mit Acetanhydrid +  $ZnCl_2$  wie beim Methylisobrasileinferrichloridtrimethyläther. Aus Eg. oder durch Zufügen von A. zu der Lsg. in Aceton tiefbraune, dichtgedrängte mkr. Nadeln, F. 192—193° (Zers.). Mit Na-Acetat fällt aus der wss. Lsg. die Pyranolbase, die von Ä. bläulichgrün aufgenommen wird, was aber rasch in dunkel mauve umschlägt. Mit Pikrinsäure fällt daraus ein flockiger, brauner Nd., unl. in Ä. u. W. Mit  $FeCl_3$  in HCl bildet die Pseudobase das Ferrichlorid zurück. (Journ. Chem. Soc. London 121. 1033—41. Juni. [7/4.] Liverpool, Univ.) BEHRL. C.

G. Quagliariello, *Über das Absorptionsspektrum des Methämoglobins und über eine angebliche Umwandlung von Methämoglobin in Oxyhämoglobin durch Alkaliwirkung.* (Vgl. Arch. di scienze biol. 2. 423; C. 1922. III. 52.) Am wichtigsten für die spektroskopische Erkennung des Methämoglobins in neutraler Lsg. sind der Streifen im Rot bei  $\lambda = 631 \mu\mu$  und der weniger leicht zu beobachtende bei  $\lambda = 500$  im Blau. Die Absorptionskurve gibt aber auch sichere Grundlagen für die Existenz der beiden Streifen im Gelb und Grün. Der Absorptionskoeffizient der neutralen Lsg. wurde im Mittel zu 1,570, der der alkal. Lsg. zu 1,185—1,22, im Mittel zu 1,12 gefunden. In alkal. Lsg. ist der Streifen im Gelb um etwa 15% intensiver als der im Grün. Die Kurve weist auch auf einen Streifen im Orange hin, während das Blau leer ist. Die von manchen Autoren angenommene Umwandlung des Methämoglobins in Oxyhämoglobin beim Alkalischemachen hält Vf. wegen der Verschiedenheit im spektroskopischen Verh. einer Mischung beider Farbstoffe einerseits, der alkal. Methämoglobinlsg. andererseits, besonders auch bei Behandlung mit einem  $N_2$ -Strom (Absorptionskoeffizient der Mischung stark vermindert, bei Methämoglobin unverändert) für ausgeschlossen. Die Streifen in Gelb ( $\lambda = 576$ ) und Grün ( $\lambda = 540$ ) müssen daher dem Methämoglobin selbst zugeschrieben werden. (Arch. di scienze biol. 3. 65—86. Napoli, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 322—23. Ref. SCHEMIZ.) SPIEGEL.

J. Howard Mueller, *Eine neue schwefelhaltige, aus dem Casein isolierte Aminosäure.* Aus dem Filtrat der nach wiederholter Fällung mit Hg-Sulfat und Fällung mit  $Ba(OH)_2$  und Ag-Lsg. gewonnenen Lsg. von der  $H_2SO_4$ -Hydrolyse von 30 kg Handels-casein wurden durch fraktionierte Krystallisation, zuletzt aus verd. Aceton 10 g Rohprod. in weißen, durchsichtigen Platten oder Rosetten gewonnen, das nach Abtrennung einer Verunreinigung, deren HCl-Salz in konz. HCl unl. ist, ein Cu-Salz in tiefblauen Platten lieferte. Zus.  $C_{11}H_{11}O_4N_2S$ . Formoltitration gab Ergebnisse für etwas  $< 2NH_2$ -Gruppen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19.

161—63. New York City, Columbia Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 156—57. Ref. THOMAS.) SPIEGEL.

## E. Biochemie.

F. Ronbaud, A. Laveran (1845—1922). Nachruf auf den besonders durch die Entdeckung der Malariaparasiten bekannten Gelehrten. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 353—55. 30/6.) SPIEGEL.

Domenico Lo Monaco, Virgilio Ducceschi und Silvestro Baglioni, Zur Erinnerung an Luigi Luciani, † 23. Juni 1919. Nachruf für den verstorbenen Physiologen. (Arch. Farmacologia sperim. 31. 65—68. 1/3. 1921.) SPIEGEL.

Charles A. Shull, Phänomen der Osmose. (Trans. Faraday Soc. 17. 255—59. Februar. — C. 1921. III. 732.) JUNG.

W. Kopaczewski, Die Kolloide und das Leben. Zusammenfassende Betrachtung über die Bedeutung der Kolloide in der Medizin, Biologie und Physiologie. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 33. 353—64. 30/6. [15/5\*.] SPIEGEL.

## I. Pflanzenchemie.

A. R. Penfold, Das ätherische Öl von *Leptospermum flavescens* (Smith). Aus 1210 Pfund Blättern und Zweigen wurde mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 0,8% ein äth. Öl destilliert, das je nach den Standorten der Pflanze (in der Nähe von Sidney) und der Destillationszeit etwas verschiedene Eigenschaften aufwies:  $D_{20}^{15}$  0,9035—0,9409,  $\alpha_D = +5,8^\circ$  bis  $+27,21^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4881$ — $1,4987$ , EZ. 4,78 bis 21,00, AZ. 60,61—113,86. Ob die Verschiedenheiten der Öle ev. sich auf verschiedene Varietäten der Pflanze beziehen, soll noch eingehender untersucht werden. Nachgewiesen wurden:  $\alpha$  u.  $\beta$ -Pinen (letzteres vorherrschend), 0,25—0,75% Citral, Aromadendren, *r*-Eudesmol. Eudesmen ist wahrscheinlich reichlich vorhanden, obwohl die Eigenschaften des isolierten Sesquiterpens noch abweichten. Geringe Mengen anderer Alkohole, die Mischungen von Terpeneol mit Geraniol zu sein scheinen, wurden gleichfalls isoliert, ferner das Phenol *Leptospermol*, dessen Eigenschaften bereits früher (vgl. Perfumery Essent. Oil Record. 12. 336; C. 1922. I. 263) beschrieben worden sind. (Proceedings of the Royal Soc. of New South Wales; Perfumery Essent. Oil Record. 13. 82—84. 20/3.) HESSE.

Roland E. Kremers, Das flüchtige Öl der *Mentha aquatica* Linné und eine Bemerkung über das Vorkommen von Pulegon. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 50. 31; C. 1922. I. 700.) Das äth. Öl der *Mentha aquatica*, aus n. reifem Pflanzenmaterial destilliert, bestand hauptsächlich aus Linaloolacetat neben kleineren Mengen eines anderen Esters, freiem Linalool, einer freien Säure und einem sehr unbeständigen Aldehyd. — Das früher (l. c.) auf Grund des Auftretens seiner Spaltprodd. vermutete V. von Pulegon in *Mentha piperita* konnte erwiesen werden. Es wurde aus der Menthonfraktion durch fraktionierte Dest. mit Kp. 17 105—110°,  $n = 1,484$  isoliert und durch das Semicarbazon vom F. 169—170° charakterisiert. (Journ. Biol. Chem. 52. 439—43. Juni. [15/4.] Nashville, VANDERBILT Univ. Madison, Wisconsin Pharm. Exp. Station.) SPIEGEL.

Harry C. Miller, Stickstoffverbindungen im Luzerneheu. Ungefähr 28% des Gesamt-N wurde als Nichtprotein-N leicht durch W. extrahiert. Der Feinheitsgrad des Luzerneheues war hierauf ohne Einfluß. Alkali extrahierte mehr aus dem fein gemahleneren Material als aus grobem. Das aus dem Luzerneheu durch verd. Alkali extrahierte Protein hatte einen N-Gehalt von 13% und enthielt die basischen aminosäuren Arginin, Histidin, Lysin und Cystin. Das aus den Samen stammende Protein erbrachte größere Mengen von Amid-N als das Blattprotein. Hierdurch kann der Unterschied des Gesamt-N-Gehaltes der beiden Proteine erklärt werden. Die Purinfraktion enthielt 3,2% des gesamten N. Ferner wurde ein kristallinisches

Salz erhalten, das nach seinem N-Gehalt Hypoxathinsilbernitrat ist. Die  $HgCl_2$ -Fällung des wss. Extraktes ergab nach Entfernung des Hg einen Rückstand mit hohem N-Gehalt, der anscheinend den N-Verbb. des Luzerneheus zugehört. (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2656—63. Dez. [22/8.] 1921. Oregon, Exper. Stat.) BERJU.

M. Saillard, *Zusammensetzung wilder Zuckerrüben.* (Moniteur scient [5.] 12. 105—06. Mai. — C. 1922. III. 57.) BERJU.

## 2. Pflanzenphysiologie; Bakteriologie.

D. H. Wester, *Über den Einfluß von verschiedenen Kationen und Anionen und von Elektrolyt-Mischungen auf die harnstoffspaltende Wirksamkeit von Urease.* (Biochem. Ztschr. 128. 279—92. 7/3. 1922. [29/11. 1921.] Den Haag Kriegsakad. — C. 1922. I. 977.) GROSSFELD.

Minoru Mayeda, *Vorläufige Mitteilung über Mannanase und Laevudinase.* Von zahlreichen geprüften Bakterienarten vermochten nur 3 *Mesentericus*-arten (*fuscus*, *flavus* und *vulgatus*) und *Bac. leptosporus* das „Konjak-Mannan“ zu verflüssigen. Mannose wurde niemals abgespalten. Aus den verflüssigten Kulturen wurde ein Trisaccharid, *Laevudin*, isoliert, weißes Pulver,  $[\alpha]_D = -11,55^\circ$  (in W.), reduziert alkal. Cu-Lsg., durch Hefe nicht spaltbar, liefert bei Säurehydrolyse Mannose und Glucose. Es wird kräftig nur von *Aspergillus niger*, weniger stark von *Asp. albus* und *Penicillium glaucum* gespalten, von anderen Pilzen in Spuren oder gar nicht. Das Mannan verflüssigende Enzym, „Mannanase“, ist ein Exoenzym, Optimum der Wrkg. bei  $50^\circ$ , das Mannose bildende, „Laevudinase“, ein Endoenzym, Temp.-Optimum  $30^\circ$ . Für die Wrkg. beider ist neutrale Rk. am günstigsten, der Salzgehalt nicht von großer Bedeutung. (Journ. of Biochem. 1. 131—37. Tokyo, Imp. Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 359—60. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

L. Maquenne und E. Demonssy, *Über die Vegetation in sauerstoffarmen Medien.* Durch die vorliegende Unters. wird das Ergebnis der vorhergehenden Unterss. der Vf. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 373; C. 1921. III. 1037), daß gewisse Pflanzen bei Ggw. von nur ganz geringen Mengen  $O_2$  fortleben können, bestätigt. Ebenso können die Blätter gewisser Pflanzenarten bei Abwesenheit atmosphärischer Luft längere Zeit fortleben. Bei *Acuba* überschreitet die Lebensdauer unter dieser Bedingung sogar den ganzen Entwicklungsverlauf einjähriger Pflanzen. Die bei der Respiration der Blätter ausgeschiedene Menge  $O_2$  genügt für den Bedarf während des Vegetationsprozesses. Dieser neue Befund zeigt daher, daß nicht nur die Samen, sondern auch andere Pflanzenteile nach der Trennung von ihren Pflanzen längere Zeit lebensfähig bleiben können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1387 bis 1392. 29/5.) BERJU.

Zade und K. Christoph, *Können ausgereifte Kartoffelknollen noch wachsen?* Das von praktischen Landwirten vielfach beobachtete scheinbare Wachsen der Kartoffeln nach dem Absterben der Kartoffelpflanze ist nach den Unterss. der Vf. darauf zurückzuführen, daß den spät im Herbst geernteten Kartoffeln mehr Bodenfeuchtigkeit anhaftet als den zeitig aus dem Boden herausgeholt, weil im Spätherbst die Niederschlagsmenge größer zu sein pflegt als im zeitigen Herbst und im Spätsommer. Hierzu kommt noch der Umstand, daß die Knollen im Erdreich keinen Schwund erleiden, während sie in Kellern und Mieten sehr bald leichter werden. (Ztsch. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 163—68.) BERJU.

von Brahmer, *Der Einfluß des Kalis auf den inneren Bau der Kartoffelpflanze.* Mikrochemisch-anatomische Unterss. in Verb. mit Kulturverss. haben gezeigt, daß bestimmte Zellkomplexe, besonders die eiweißreichen Pflanzenteile, welche durch starke Teilungsfähigkeit dem Aufbau der Pflanzen dienen, stark K-haltig, andere K-frei sind, und daß gerade diejenigen Organe bei K-Zufuhr eine Wachstums-



energie zeigen, welche zu den leitenden gehören und den Aufbau der Pflanzen vollziehen. Aus den Ergebnissen seiner Unterss. über die Eiweißsynthese folgert Vf., daß 1. eine ganz bestimmte Menge K in der Pflanze das Protoplasma in der Konsistenz hält, welche der Pflanze das Wachstumsoptimum gibt, daß 2. bei zu wenig K die Konsistenz des Protoplasmas für das Wachstum ungünstig ist, und daß 3. bei zuviel K das Eiweiß ausgesalzen wird, also ebenfalls ein für das Wachstum ungünstiger Zustand eintritt. Die bei den Topfverss. verwendeten K-Mengen, welche das Wachstumsoptimum ergeben hatten, entsprechen 15,2 dz Kainit pro ha, also der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge, mit welcher in der Praxis meist gedüngt wird. Weitere Verss. sollen zeigen, ob obige K-Mengen auch bei feldmäßigen Anbau den Kartoffeln das Wachstumsoptimum geben. (Ernährung d. Pflanze 18. 82—84. 1/6. Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstwirte.)

BERJU.

A. Maige, *Einfluß der Natur der organischen Stoffe auf die Bildung der Stärke in den Pflanzenzellen.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 856; C. 1922. III. 439.) Es zeigte sich in Verss. an kotyledonenfreien Erbsen mit Mono- und Disacchariden bei ca. 18° und ca. 30°, daß für den Einfluß eines Zuckers auf die B. von Stärke hauptsächlich das Eindringungsvermögen des betreffenden Zuckers maßgebend ist; ist aber der Zucker toxisch, so kann jener Einfluß durch diesen, der mit der Temp. steigt, ungünstig beeinflusst werden. (C. r. soc. de biologie 87. 303—4. 24/6. [12/6.\*] Lille.)

SPIEGEL.

A. Morel und A. Rochaix, *Die baktericide Wirkung einiger flüssiger Pflanzenstoffe bei direkter Berührung.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 861; C. 1922. I. 644.) Prüft man die baktericide Wrkg. der früher angeführten Substanzen, so zeigt sich bei Eintauchen des infizierten Baumwollfadens in die Lsg. ein beträchtlicher Unterschied gegenüber der Einw. der Dämpfe. Bei abnehmender Stärke ergibt sich folgende Reihenfolge: Thymian-, Citronen-, Wacholder-, Pfefferminz-, Gomenol-, Orangen-, Citronenkraut-, Gewürznelken-, Lavendel-, Rosmarin-, Bergamott-, Eukalyptus-, Sandel- und Anisöl. (C. r. soc. de biologie 86. 933—34. 6/5. [1/5.\*] Lyon.)

SCHMIDT.

D. Combiesco, *Über das d'Herellesche Phänomen.* Sowohl mit *Trypsin* als mit *Enterokinase*, nicht mit *Papain*, konnte Vf. ähnlich wie PICO (C. r. soc. de biologie 86. 1106; C. 1922. III. 440) und BACHMANN u. AQUINO (C. r. soc. de biologie 86. 1108; C. 1922. III. 440) übertragbare Lyse des SHIGAEschen *Bacillus* hervorrufen, wenn die Fermentlsgg. lediglich mit A. behandelt und durch Kerzen filtriert wurden, nicht aber, wenn sie  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 60—70° erwärmt wurden, wobei die fermentative Wirksamkeit erhalten bleibt. Es ist also die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die lytische Wirksamkeit der Diastasen auf Verunreinigung durch Darminhalt beruht. (C. r. soc. de biologie 87. 17—19. 3/6.\* Straßburg, Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. Paris, Inst. PASTEUR.)

SPIEGEL.

Weinberg und P. Aznar, *Einige neue Tatsachen über die Autobakteriolyse.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 833; C. 1922. III. 439.) Auch aus jungen Shigakulturen konnte Autobakteriolyse gewonnen werden. Dieses zeigt stets alle Charaktere, die KABESHIMA seinem „bakteriologischen Immunitätsferment“ zuschreibt, und damit diejenigen, die das TWORTsche und das damit identische D'HERELLESche Phänomen auszeichnen. — Über die Bedingungen für die B. dieses Autobakteriolyse läßt sich noch nichts aussagen. (C. r. soc. de biologie 87. 136—38. 17/6.\*) SP.

J. Bordet und M. Cincin, *Energieänderungen des in der übertragbaren Mikrobenautolyse wirksamen Prinzips.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 86. 295; C. 1922. I. 701.) Die bei der Regeneration beobachtete geringere Wirksamkeit des lytischen Prinzips beruht, wie Verdünnungsverss. zeigten, nicht auf geringerer Quantität, sondern auf qualitativer Veränderung. Mikroben, die bei längerem Aufenthalt in dem veränderten Lysin gegen dieses widerstandsfähig geworden sind, sind es nicht gegen

das ursprüngliche starke. Die Erscheinung dürfte darauf beruhen, daß in der n. Kultur bei Ggw. von äußerst verd. Lysin nur die empfindlichsten Mikrobenindividuen so weit beeinflußt werden, daß sie das lytische Prinzip regenerieren können, das dann nur Mikroben des gleichen Typs anzugreifen vermag. Bei dem abgeschwächten Prinzip treten gewisse zeitliche Veränderungen der Einw. auf die Klärung der Kulturemulsion schärfer als bei dem gewöhnlichen hervor. (C. r. soc. de biologie 87. 366—69. 1/7. [24/6.\*] Brüssel, Inst. PASTEUR) SPIEGEL.

D. Jaumain und M. Meuleman, *Absorption des lytischen Prinzips durch die abgetöteten Mikroben*. Coli- und Staphylokokkenlysin können durch mehrtägige Digestion im Brutschrank mit den abgetöteten homologen Bakterien so gebunden werden, daß die Fil. nicht mehr wirksam sind. Dieses Bindungsvermögen beschränkt sich nicht nur auf die gleiche Bakterienart, sondern sogar auf die lysinempfindlichen Stämme. Diese Feststellungen scheinen den Vf. gegen die Annahme eines lebenden Virus zu sprechen. (C. r. soc. de biologie 87. 362—64. 1/7. [24/6.\*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

André Gratia und Marcel de Namur, *Individualität der lytischen Prinzipien der Staphylokokken von verschiedener Herkunft*. (Vgl. GRATIA u. JAUMAIN, C. r. soc. de biologie 87. 99; C. 1922. III. 524.) Wie Typhuslysine vermögen auch Staphylokokkenlysine verschiedener Herkunft durch wechselnden Wirkungsbereich sich zu unterscheiden. Sie behalten die ursprünglichen Charaktere unabhängig von dem Stamme, auf dem sie weitergezüchtet wurden. (C. r. soc. de biologie 87. 364—66. 1/7. [24/6.\*] Brüssel, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Paul Fabry, *Übertragbare, durch Mikrobenantagonismus erhaltene Mikrobenautolyse*. Im Harn eines Kranken mit chronischer Prostatitis wurde ein gegen verschiedene Stämme von *B. coli* sehr wirksames, übertragbares lytisches Prinzip und ohne Ggw. von Colibakterien diejenige von *Staphylococcus albus* gefunden. Mit Kulturfiltrat dieses Staphylokokkenstammes wurde bei wiederholter Überimpfung auf Colikulturen u. Filtrierung von der 4. Passage an das lytische Prinzip nachweisbar erhalten, während ähnliche Passagen unter Benutzung von Kulturen des *Staphylococcus* allein oder des *Colibacillus* allein selbst nach 12 Wiederholungen keine Wrkg. erkennen lassen. Es muß daher eine B. von Autolysin durch Mikrobenantagonismus im Sinne von LISBONNE u. CARRÈRE (C. r. soc. de biologie 86. 569; C. 1922. III. 63) vorliegen. (C. r. soc. de biologie 87. 369—71. 1/7. [24/6.\*] Liège, Lab. de bactériol. de l'Univ.) SPIEGEL.

Ida Smedley Maclean, *Die die Bildung von Fett durch die Hefezelle beeinflussenden Bedingungen*. Aus den in der Literatur vorliegenden und eigenen Unterss. zieht Vf. folgende Schlüsse: Freies Fett ist in der n. Hefezelle in geringer Menge vorhanden, in höherer in alten und degenerierten Zellen, in solchen, die unter ungünstigen Bedingungen gewachsen oder der Einw. von Protoplasmagiften ausgesetzt waren. Ein großer Teil des unter n. Verhältnissen in der Hefe vorhandenen Fettes und des damit verknüpften Sterins ist in irgendeiner Weise an das Protoplasma gebunden und wird daraus durch Behandlung mit A. und Ä. nicht ausgezogen. Dieser Komplex wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren zerlegt, so daß dann das Fett durch Ä. ausgezogen werden kann. Möglicherweise ist auch ein Teil des Eiweißes und Kohlenhydrats, die durch die verd. Säure gespalten werden, mit dem Sterin und Fett verbunden. — Freie Zufuhr von O<sub>2</sub> und ein an Kohlenhydraten reicher, N-freier Nährboden führen zu vermehrter B. von Fett in der Hefe, aber anscheinend völlig in der gebundenen Form. Fett und Sterin, die so gebildet werden, entstammen dem Kohlenhydrat. (Biochemical Journ. 16. 370 bis 379. [22/2.]) SPIEGEL.

Carl Timm, *Zur Milchsäureaktivierung*. Ausführlicherer Bericht über die bereits von MUCH (Dtsch. med. Wchschr. 47. 621; C. 1921. III. 352) kurz erwähnte

Einw. der Milchsäure auf die Virulenz des *Heubacillus*. Die so angezüchtete Virulenz scheint eine Eigenschaft der Bacillen selbst, nicht durch etwa in die Nährfl. übergegangene Toxine oder reine Säurewrkg. bedingt zu sein. Sie ist vorübergehend. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 71—4. 21/3. 1922. [26/11. 1921.] Hamburg-Eppendorf, Inst. f. Immunitätswissensch.) SPIEGEL.

A. Duthoit und Ch. Gernez, *Versuch einer Klassifizierung der Colibakterien*. Klassifizierung einer größeren Anzahl von Stämmen einerseits nach den von JACKSON aufgestellten Merkmalen, andererseits nach ihrer Herkunft zeigt, daß die aus W. isolierten, der Gruppe des *B. aerogenes* zugehörigen Stämme dem Typus B, angehören, die von den Vff. isolierten Stämme von *B. coli communior* aus W. stammten und für die menschlichen Stämme kein absol. herrschender Typus aufgestellt werden kann. (C. r. soc. de biologie 87. 305—6. 24/6. [12,6.\*] Lille, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

#### 4. Tierphysiologie.

C. C. Palmer, *Über die Diastase im Speichel des Rindes*. Es kommen schwankende Mengen von Diastasen vor, die aus dem Blute in die Speicheldrüse gelangen. Erhitzen auf 65° inaktiviert diese Fermente. Hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Verdauung ist die Diastase des Rindes dem menschlichen Ptyalin nicht gleichwertig. (Amer. Journ. Physiol. 41. 483—91. 1/10. [31/7.] 1916. St. Paul [Minnesota], Veterinary Research Lab.) LEWIN.

Amandus Hahn, *Über den Einfluß neutraler Alkalisalze auf diastatische Fermente*. (4. Mitteilung.) (3. vgl. HAHN u. MICHALIK, Ztschr. f. Biologie 73. 10; C. 1921. I. 1006.) Die fördernde und hemmende Wrkg. neutraler Alkalisalze auf den Abbau durch diastatische Fermente wird in Analogie mit gewissen Fällungserscheinungen auf eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Gesamtoberfläche der kolloidalen Fermentl-g. zurückzuführen versucht. (Ztschr. f. Biologie 74. 217 bis 228. 30/1. 1922. [5/9. 1921.] München, Physiol. Inst.) ARON.

Janet Howell Clark, *Über die photochemische Wirkung gewisser fluoreszierender Substanzen auf Lab*. Die hemmende Wrkg. des Lichts auf Lab scheint durch B. toxischer Substanzen bedingt zu sein, wahrscheinlich durch B. freier Halogene. Mit der Ggw. fluoreszierender Stoffe besteht kein Zusammenhang. (Amer. Journ. Physiol. 47. 251—64. 1/11. [13/9.] 1918. JOHNS HOPKINS Univ., Pathol. Lab.) LE.

Paul Heiberg, *Die Zusammensetzung der Kost bei den einzelnen Gesellschaftsschichten Dänemarks*. Unterss. aus den Jahren 1897—1909 ergaben eine tägliche Nahrungsaufnahme entsprechend 2848—3498 Calorien in Kopenhagen, 2617—3475 Calorien in Provinzstädten, 3056—3517 Calorien in den Landdistrikten und 3778—4509 Calorien in Häusler- und Bauernfamilien. Der tägliche Verbrauch an Eiweiß liegt zwischen 84 und 118 g, der an Fett zwischen 75 und 121 g, der an Kohlenhydraten zwischen 364 und 522, wobei 450 g am häufigsten verbraucht werden. Die Lebensweise in allen Gesellschaftsschichten Kopenhagens ist infolge relativ größeren Fett- und Eiweißverbrauches teurer als in den Provinzstädten und Landdistrikten. (Skand. Arch. f. Physiol. 42. 183—90. Mai 1922. [1/11. 1921.] Kopenhagen.) ARON.

E. V. McCollum, N. Simmonds und W. Pitz, *Die vegetarische Ernährungsweise im Lichte unserer jetzigen Kenntnis der Ernährung*. Ratten können bei geeigneter Auswahl u. Mischung der Nahrungsmittel mit Hilfe einer rein vegetabilischen Kost aufgezogen werden, die nur aus drei verschiedenen natürlichen Nahrungsmitteln besteht. Unter den von den Menschen gewöhnlich benutzten vegetabilischen Nahrungsmitteln finden sich viele, deren Nahrungsbestandteile unzureichend sind. Um eine völlig ausreichende vegetarische Diät für den Menschen zusammenzustellen, was ohne Frage möglich ist, kommt es nicht nur darauf an,

möglichst viel verschiedene vegetabilische Nahrungsmittel auszuwählen, sondern vor allem die richtigen und sich gegenseitig ergänzenden. (Amer. Journ. Physiol. 41. 333—360. 1/9. [5/7.] 1916. Univ. of Wisconsin.) ARON.

Emil Abderhalden und Ernst Wertheimer, *Weitere Beiträge zur Kenntnis von organischen Nahrungsstoffen mit spezifischer Wirkung*. XIII. Mitteilung. *Die mangelhafte Sauerstoffversorgung der Zellen als Ursache der Erscheinungen der alimentären Dystrophie bei Tauben*. (XII. vgl. ABDERHALDEN, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 355; C. 1922. I. 1048.) Eine n. ernährte Taube reagiert bei O<sub>2</sub>-Mangel anders als eine längere Zeit ausschließlich mit geschliffenem Reis ernährte. In einem luftdicht verschließbaren Raum, der langsam evakuiert wird, zeigt eine an alimentärer Dystrophie leidende Taube zunehmend Atemnot und Bewußteinstörungen, während sich eine n. ernährte und auch eine mehrere Tage hungernde Taube zunächst wohl befinden und sich dann viel widerstandsfähiger gegen den O<sub>2</sub>-Mangel erweisen. — Die Blausäurevergiftung, welche die Gewebsatmung nach allgemeiner Ansicht hemmt, soll nach HESS mit der alimentären Dystrophie weitgehende Analogien aufweisen. Es wird nun gezeigt, daß wirksame Hefepreparate auf die Cyanvergiftung keinen Einfluß haben, daß der Gaswechsel bei der charakteristischen HCN-Vergiftung oft nicht unbeeinträchtigt in die Höhe geht, daß die Gewebsatmung der Organe mit HCN vergifteter Tiere nicht wesentlich herabgesetzt ist und durch Hefeextrakt nicht beeinflußt wird. Längere Zeit mit geschliffenem Reis ernährte Tauben scheinen nicht empfindlicher gegen HCN zu sein als gleichaltrige und gleichschwere n. Tauben.

Als Zeichen der gestörten Oxydationsvorgänge wird noch angeführt, daß sich in der Atemluft erkrankter Reistauben Aceton, in ihrem Kloakeninhalt Tyrosin und Leucin nachweisen ließen, während  $\beta$  Oxybuttersäure und Acetessigsäure fehlten. — Bei einigen Fällen von Diabetes mellitus zeigte sich, daß die roten Blutkörperchen kaum atmen, auf Zusatz von Hefeautolysat bzw. Hefeauszug ihre Atmung in die Höhe schnellte. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 647—73. 12/6. [4/2.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

E. V. Mc Collum und N. Simmonds, *Die stillende Mutter als ein Sicherheitsfaktor bei der Ernährung der Jungen*. Die Brustdrüse hat keine besonderen synthetischen Fähigkeiten; sie kann keine Aminosäuren bilden, die nicht in der Nahrung aufgenommen werden. Sie hat aber die Funktion, Eiweißkörper von außerordentlichem biologischem Werte aus den Verdauungsprod. der Nahrungseiweißkörper zu bilden, indem sie die im Blut zirkulierenden Aminosäuren aus dem Blute aufsaugt und zu Komplexen, den Milcheiweißkörpern Casein u. Lactalbumin, zusammensetzt, die als Nahrung sehr geeignet für den Gewebsaufbau beim Wachstum sind. — Die Brustdrüse sammelt ferner aus dem Blute die chemisch noch nicht identifizierten Faktoren fettlösliches A u. wasserlösliches B, u. gibt sie an die Milch ab, ist aber nicht imstande, diese Faktoren neu zu bilden. Fehlt der Faktor A oder B in der Nahrung der Mutter, dann fehlt er auch in der Milch, u. eine solche Milch ist zum Wachstum unzureichend. Die Brustdrüse kann eine in den anorganischen Elementen Na, Cl u. Ca n. zusammengesetzte Milch auch dann produzieren, wenn die Aufnahme dieser Elemente in der Nahrung der Mutter unzureichend ist. — Zu einem Zeitpunkt, zu dem die Jungen schon die Nahrung der Muttertiere aufnehmen können, dient die Milch als Zulage, um die Qualität der Eiweißkörper zu verbessern und die Nahrung an fettlöslichem A anzureichern, das besonders in den Samen (Körnerfrüchten) nur sehr gering vertreten ist. Auch durch ihre physikalischen Eigenschaften, durch ihre leichte Verdaulichkeit und ihre zweckmäßige anorganische Zus. ist die Milch des von Vegetabilien lebenden Muttertieres der Nahrung der Mutter überlegen.

Lebt eine Rattenmutter von einer einzigen Samenart, so vermag sie doch eine

Milch zu produzieren, die wenigstens zu subnormalem Wachstum ihrer Jungen ausreicht, während ihre Nahrung selbst, an die Jungen verfüttert, kein Wachstum gestattet. Werden die Mängel an anorganischen Elementen, welche die Körnerfrüchte aufweisen, geeignet korrigiert, so produziert das Muttertier eine Milch, bei der die Jungen besser wachsen, als wenn die Mutter die Körnerfrüchte ohne diese Zulagen frißt. Werden die anorganischen Bestandteile nicht korrigiert, so vermag Verbesserung der Art der Eiweißkörper u. Zulage von fettlöslichem A zur Nahrung des Muttertieres das Wachstum der Jungen nur wenig zu bessern. Die Milch einer Mutter, welche eine Nahrung ausschließlich aus Samen (Körnerfrüchten), Wurzelpflanzen und Fleisch (Muskulatur) aufnimmt, ist nicht ausreichend für ein gutes Wachstum der Jungen, weil den genannten Nahrungsmittelgruppen die „Zellelemente“ fehlen, die z. B. in den Blättern vorhanden sind. (Amer. Journ. Physiol. 46. 275—313. 1/6. [18/4.] 1918. JOHNS HOPKINS Univ.) ABON.

E. V. McCollum, N. Simmonds und W. Pitz, *Die Verteilung des fettlöslichen A, des wesentlichen Nährstoffaktors des Butterfettes, in Pflanzen.* (Vgl. Journ. Biol. Chem. 27. 33; C. 1917. I. 963.) Baumwollsaamenöl, Weizenfett, Leinöl enthalten das fettlösliche, wachstumsfördernde „A“ nicht, wohl aber Alfalfablätter (Thimoteegrass) u. Kohlblätter. Das wichtige fettlösliche A, das sich im Butterfett findet, ist also in den Blatteilen, nicht in den Samen der Pflanzen enthalten. (Amer. Journ. Physiol. 41. 361—75. 1/9. [5/7.] 1916. Univ. of Wisconsin.) ABON.

E. B. Hart, H. Steenbock und S. Lepkovsky, *Das antiskorbutische Vitamin. I. Eine Untersuchung seiner Lösbarkeit aus getrocknetem Orangensaft.* Frisch ausgepresster Orangensaft wurde bei Zimmertemp. getrocknet. Er verliert dabei an antiskorbutischem Vitamin, es bleibt aber genug darin, um es durch geeignete Lösungsm. in Leg. zu bringen. Das antiskorbutische Vitamin ist l. in 80%ig., 95%ig. und absol. A.; ferner in Methylalkohol. Es ist unl. in Butylalkohol, Bz., PAe., Aceton, Ä., Chlf. und Äthylacetat. Die Rückstände nach der Extraktion mit diesen Lösungsm. behielten antiskorbutische Wrkg. Das Verh. des Vitamins zeigt, daß es nicht von Fett- oder Lipoidnatur ist. (Journ. Biol. Chem. 52. 241—50. Mai. [13/3.] Madison, Univ. of Wisconsin.) ABON.

G. Mouriquand, P. Michel und Léon Barre, *Wachstum und antiskorbutische Substanz.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 865; C. 1922. I. 290.) Die antiskorbutische Substanz hat auf Gewichtszunahme u. Längenwachstum von Meerschweinchen nur einen geringen Einfluß; denn Tiere, welche sterilisierten Citronensaft erhielten, wuchsen bis zum Einsetzen der akuten Erscheinungen des Skorbutus ebenso gut wie Kontrolltiere, die frischen Citronensaft bekamen. — Ein freies Regime und eine Mannigfaltigkeit der Nahrungsmittel begünstigt das Wachstum. Sterilisierung des Heus und der Gerste ist auf das Wachstum der Meerschweinchen ohne Einfluß. Reis ist ein für Meerschweinchen unzureichendes Nahrungsmittel, ungeschälter Reis mit seinem Gehalt an wasserlöslichem Faktor dem geschälten Reis kaum überlegen. (C. r. soc. de biologie 86. 1167—69. 27/5. [22/5.\*] Lyon.) ABON.

G. Mouriquand und P. Michel, *Über die Wirkung einiger Nahrungsfette auf den Knochenstoffwechsel. Verstärker und Antagonisten der antiskorbutischen Substanz.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 85. 867, C. 1922. I. 291. Vgl. auch vorst. Ref.) Gibt man Meerschweinchen zu einer Kost aus Gerste und Heu irgend ein Nahrungsfett, so entsteht in kurzer Zeit typischer Skorbut; die Nahrungsfette haben also keinerlei antiskorbutische Wrkg. Gibt man aber eine Kost aus Gerste, frischem Citronensaft und einem Nahrungsfett, so zeigen diese auffällige Unterschiede. Während bei Zusatz von Olivenöl und Butter die Tiere meist gesund, jedenfalls frei von Skorbut bleiben, gehen die unter Zusatz von Lebertran ernährten Tiere in einiger Zeit zugrunde und zeigen ohne Ausnahme Knochenveränderungen von fraglos skor-

butischem Charakter. Auch die Haut dieser Tiere verändert sich, verglichen mit der Haut der analog, aber mit Olivenöl und Butter ernährten Tiere. Zusammengefaßt wirkt der Zusatz des Lebertrans auf die Ernährung des Knochens ähnlich wie der Schilddrüsenextrakt auf die antiskorbutische Substanz stoffwechselsteigernd. Der Jodgehalt des Lebertrans kann dabei, wie Kontrollverss. zeigen, keine Rolle spielen. Durch Zusatz von Heu zu der Kost aus Gerste + Citronensaft + Lebertran können die pathologischen Veränderungen geringer werden. Man darf nicht, wozu die amerikanischen Autoren neigen, die unidentifizierten Faktoren gleichsetzen mit den Nahrungsmitteln, die sie enthalten. (C. r. soc. de biologie 86. 1170—72. 27/5. [22/5.\*] Lyon.)

ARON.

Thomas Burr Osborne und Lafayette Benedict Mendel, unter Mitarbeit von Helen C. Cannon, *Milch als Quelle von wasserlöslichem Vitamin*. III. (Vgl. Journ. Biol. Chem. 41. 515; C. 1920. III. 206.) Die günstigen Ergebnisse von HOPKINS (Biochemical Journ. 14. 725; C. 1921. I. 744) konnten auch an jüngeren Ratten als bei den früheren Verss. nicht bestätigt werden. Die Unterschiede sind zu groß, als daß sie durch verschiedene Fütterung der Kühe erklärt werden könnten. Die Ergebnisse anderer Forscher zeigen bessere Übereinstimmung mit denen der Vf. Mischproben von Frauenmilch zeigten noch nicht bei 5 ccm, wohl aber bei 10 ccm täglich als Zugabe zur Grundnahrung befriedigende Wachstumsförderung, waren aber auch niemals so wirksam wie die Kuhmilch in den günstigsten Verss. von HOPKINS. (Biochemical Journ. 16. 363—67. [14/2.] New Haven, Connecticut Agric. Exp. Station; Yale Univ.)

SPIEGEL.

E. B. Hart, J. G. Halpin und H. Steenbock, unter Mitarbeit von O. N. Johnson und A. Black, *Das Nahrungserfordernis von jungen Hühnchen*. II. *Weitere Untersuchung der Beinschwäche bei Hühnern*. (I. vgl. Journ. Biol. Chem. 43. 321; C. 1921. I. 42.) Die fortgesetzten Unteres. zeigten, daß wohl der Bedarf an in W. l. und an antiskorbutischem Vitamin bei Hühnchen in der Periode stärksten Wachstums durch gewisse Cerealiensamen und entrahmte Milch in der Regel gedeckt werden kann, daß aber daneben eine reichliche Versorgung mit fettl. Vitamin, wie es in Lebertran enthalten ist, erforderlich ist. Mit solcher Nahrung wurden kräftige, anscheinend n. Tiere, herangezogen, während bei Fortlassung des Lebertrans die Hühnchen in 4—6 Wochen starben und dabei zuweilen die Symptome der als „Beinschwäche“ bekannten Krankheit zeigten. Der Gehalt der ohne Lebertran ernährten Tiere an anorganischem P im Blute war geringer als bei den anderen. (Journ. Biol. Chem. 52. 379—86. Juni. [14/4.] Madison, Univ. of Wisconsin.) Sp.

C. F. Langworthy und Harry J. Denel, *Verdaulichkeit von roher Reis-, Tapioca-, Canna-, Cassava-, Taro-, Farrenbaum- und Kartoffelstärke*. Ein Teil der Stärkearten wird fast vollkommen verdaut, andere weniger gut, herab bis zu 50%. Es scheint eine direkte Beziehung zwischen der Größe der Stärkekörner und ihrer Verdaulichkeit zu bestehen. Man könnte annehmen, daß die großen Stärkekörner von einer dickeren Cellulosehülle umgeben sind und daher von den Verdauungsfermenten schwerer angegriffen werden. Kleine Stärkemengen scheinen viel besser verdaut zu werden als große. (Journ. Biol. Chem. 52. 251—61. Mai. [23/2.] Washington, U. S. Dep. of Agric.)

ARON.

Friedrich Müller, *Stoffwechselprobleme*. Zusammenfassender Vortrag über die Entw. der Eiweißstoffwechselforschung. (Dtsch. med. Wechschr. 48. 513—17. 21/4. 545—6. 28/4.)

BORINSKI.

Geza Hetényi, *Zum Kohlenhydratstoffwechsel der Leberkranken*. II. (Vgl. Dtsch. med. Wechschr. 48. 420; C. 1922. III. 566.) Die perorale Zufuhr von 100 g Dextrose führt auch beim gesunden Menschen zu einem Anstiege des Blutzuckers. Bei den verschiedenen Leberkrankheiten ist diese Erhöhung viel stärker. Ein geringer Anstieg des Blutzuckers (unter 40%) spricht entschieden gegen eine Leber-

erkrankung. Die positiven Fälle bei Gesunden können teilweise auf Toleranzschädigung, teilweise auf den individuell verschiedenen Funktionsgrad der Leber zurückgeführt werden. Beim Zustandekommen der alimentären Glykosurie ist auch der Zustand der Nieren von großer Wichtigkeit. Sie ist also als spezifische Methode der Leberfunktionsprüfung zu verwerfen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 770 bis 771. 9/6. Budapest, 3. med. Univ.-Klin.)

BORINSKI.

Oscar Riddle und Victor K. La Mer, *Postmortale Bildung von Melanin in der pigmentfreien Retina und Chorioidea der weißen Ringeltaube*. Bei den Embryonen fand sich Melanin am 3. bis 12. Tage der Entw. Behandlung mit HgCl<sub>2</sub> verhindert nicht das Auftreten des Pigments. In CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wie nach Erhitzung des Gewebes auf 100—107° bildet sich kein Melanin. (Amer. Journ. Physiol. 47. 103—23. 1/9. [13/7.] 1918. Cold Spring Harbor [Long Island, N. Y.], Stat. for Experim. Evolution.)

LEWIN.

Raoul Bayeux, *Die maximale Atmung in sehr großen Höhen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 937; C. 1922. I. 425.) In mittleren Höhen (1000 m) wird nur die Menge der Expirationsluft vermindert, in größeren Höhen (Mont Blanc) auch die Inspirationsluft. Subcutane Injektionen von O<sub>2</sub> bewirken, daß in beiden Fällen die Norm erreicht oder sogar überschritten wird. Daß die Verminderung nicht durch die Ermüdung bedingt ist, läßt sich dadurch beweisen, daß bei der Rückkehr in geringere Höhen trotz der Ermüdung die Mengen der Inspirations- und Expirationsluft wieder n. werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1037 bis 1039. 10/4.\*)

SCHMIDT.

P. Rohmer, *Die Störungen des Mineralstoffwechsels in der Pathogenese kindlicher Krämpfe*. Gibt man Kindern mit spasmophiler Diathese mehrere Tage hintereinander mehrmals pro die steigende Dosen Natriumphosphat, so entsteht Tetanie. Gesunde Kinder zeigen keine Rk. Vf. schließt aus seinen Verss., daß in der Pathogenese der Spasmophilie Störungen im Mineralstoffwechsel eine beträchtliche Bedeutung haben. (C. r. soc. de biologie 86. 859—61. 29/4. [7/4.\*] Straßburg. SCHM.)

Rudolf Spitzer, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Thallium-Alopecie*. Bei erwachsenen Ratten wurde durch subcutane Injektionen von Tl-Acetat kein Haarausfall bewirkt, dagegen bei heranwachsenden Tieren. Die Erscheinungen werden näher beschrieben. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 140. 429—38. 10/6. Breslau, Univ.-Hautklin.)

BORINSKI.

V. Renneboog, *Radium und Bebrütung*. Vf. nimmt Bezug auf Veröffentlichungen WIENINGERS, der einen beschleunigenden Einfluß des Ra auf die Ausbrütung von Vogeleiern festgestellt hat. Er schlägt vor, für die praktische Verwendung dieser Feststellung in der Vogelzucht anstatt Ra mit Emanation gefüllte Röhren zu verwenden. (Journ. Pharm. de Belgique 4. 397—98. 4/6.) BACHSTZ.

R. A. Cooper, *Über die Handhabung von konzentrierten Osmiridiumlösungen*. Vf. warnt vor unvorsichtigem Umgehen mit Osmiridium, da die Dämpfe der flüchtigen Verb. von Osmium und Ruthenium außerordentlich schädliche Wrkgg. auf die Augen und die Lunge ausüben. (Chem. News 124. 291. 19/5. 298—99. 26/5.) JU.

David I. Macht, *Pharmakologische Prüfung des Isopropylalkohols*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 16. 1; C. 1920. III. 775. Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 85; C. 1922. III. 189.) Per os sind für die Katze 6 cem des reinen Alkohols, etwas < vom n. Propylalkohol, tödlich. Inhalation der Dämpfe zeigt fast keine, Applikation auf die Haut keine Wrkg. Intraperitoneal machen 40 mg pro 100 g Ratte leichte narkotische Erscheinungen. Bei letalen Dosen tritt der Tod durch Lähmung des Atemzentrums ein, bei nichtletalen wird die Atmung kaum beeinflußt und bleibt der Blutdruck hoch. Das isolierte Froschherz wird durch 1%ig. Lsg. geschädigt. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 26.

235—89. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 252. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Masataro Miura, *Die Wirkung verschiedener Nahrungsmittel, akzessorischer Nährstoffe und Chemikalien auf die Widerstandsfähigkeit von Tieren gegenüber Acetonitril*. Der Einfluß verschiedener, einer Grundkost zugefügter oder aus ihr weggelassener Faktoren wurde mittels der von HUNT zum Nachweis gewisser Stoffwechseländerungen empfohlenen Rk., des Verb. der Tiere gegen Acetonitril, geprüft. Mangel an Vitamin A, Vitamin B oder beiden änderte die Resistenz gegen Acetonitril nicht. Unterernährung erhöhte sie nur bei alleiniger Haferfütterung oder bei Fütterung kurz vor der Injektion. Bei verschiedenen rasch wachsenden Tieren wurde kein Unterschied in der Acetonitrilempfindlichkeit festgestellt. Proteinarme Kost, calorisch kompensiert durch Kohlenhydrat, erhöhte die Resistenz; kompensiert durch Fett, setzte sie die Resistenz herab. Bei reichlicher Fettkost war die Resistenz deutlich vermindert, unabhängig von der Art des Fettes. Fütterung mit verschiedenen Geweben und Organen bedingte keine Änderung der Acetonitrilempfindlichkeit. Salzarme und jodarme Kost setzt die Resistenz herab. Salzarme Kost mit n. Jodgehalt oder Weglassen anderer anorganischer Ionen gab keine Resistenzveränderung. Gelatine oder Gelatine, mit Tyrosin ergänzt, als alleiniges Nahrungsprotein, erhöhte die Resistenz, Edestin oder Gelatin-Casein nicht. Haferstärke erhöhte die Resistenz nach Extraktion mit A. nicht mehr. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 267—72. New Haven, Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 200. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Masataro Miura, *Die Wirkungen von Schilddrüse, Thyroxin und anderen jodhaltigen Verbindungen auf die Acetonitrilproben*. (Vgl. Journ. of laborat. and clin. med. 7. 267; vorst. Ref.) In Nachprüfung von einander widersprechenden Vers. HUNTS stellte Vf. Vers. an Mäusen an, die mit einem Gemisch von 31% Casein, 2% Brauerhefe, 5% Salzmischung, 40% Stärke und 22% Butterfett gefüttert wurden und dabei an Gewicht zunahm. Schilddrüsengewebe setzt die minimal tödliche Dosis Acetonitril stark, parallel seiner eigenen Menge, herauf, *KJ* ist in selbst viel größeren Mengen wirkungslos. Ganz unwirksam sind fötale Drüsen. Unwirksam ist auch *Dijodtyrosin*. *Thyroxin*, in kleinen Mengen ein sehr gutes Schutzmittel, versagt in größeren infolge starker Stoffwechselbeschleunigung. (Journ. of laborat. and clin. med. 7. 349—56. New Haven, Yale Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 365. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

M. Ohara, *Pharmakologische Studien über einige Derivate des Chaulmoograöls*. Frösche sterben nach 0,01 g des Na-Salzes der *Gynokardiasäure*, 0,5 g ihres Äthylesters. Von jenem erzeugen 0,05 g Lähmung und unregelmäßige Atmung (der Ischiadicus bleibt erregbar), vom Ester 0,03 g Krämpfe und Atemlähmung, vom Jodäthylester 0,03 g Steigerung der Reflexe, nach einigen Minuten Lähmung. Am isolierten Froschherzen wirkt der Äthylester leicht lähmend, der Jodäthylester nicht. Alle 3 Verb. lähmen den isolierten Kaninchendarm, reizen den Kaninchenuterus (wahrscheinlich Muskelwrkg.), am schwächsten Jodäthylester, kontrahieren die Gefäße. Der Blutdruck wird durch die Säure vorübergehend, durch die beiden Ester stark herabgesetzt (Angriffspunkt peripher). (Japan med. world 2. 1—4. Kyoto, Imp. Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 368. Ref. JOACHMOGLU.) SPIEGEL.

Ernst W. Taschenberg, *Über die antipyretische Wirkung des Dulcins*. Dulcin besitzt auch in so großen Dosen, wie sie für seine Anwendung als Süßungsmittel nicht in Frage kommen, keine irgendwie ins Gewicht fallende antipyretische Wrkg. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 695. 26/5. München, Krankenh. Schwabing.) BORINSKI.

S. A. Komaroff, *Zur Frage der Hormone des Muskelgewebes*. *Carnosin* erwies sich als energischer Erreger der Darmsekretion u. der motorischen Darmfunktion, *Histidin* und *Carnitin* ähnlich, aber schwächer. *Methylguanidin* regte auch die



Sekretion des Magens, der Speicheldrüsen, des Pankreas, der Leber und anderer Drüsen an. Nach Ansicht des Vfs. gelangen alle Extraktivstoffe des Muskelgewebes ins Blut und wirken dann als Hormone. (Wratschebnojé delo 1921. 1—6. 11—15. Charkow, Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 231. Ref. HESSE.) SPIEGEL.

David I. Macht, *Beitrag zur chemisch-pharmakodynamischen Verwandtschaft von Atropin und Homatropin*. Bei der nahen Verwandtschaft der Mandelsäure mit Benzaldehyd war auch an eine tonusvermindernde Wrkg. des Homatropins (Mandelsäuretrepeins) zu denken. In der Tat wirkt es auf Uterus, Darm u. andere Organe mit glatter Muskulatur stärker als Atropin. Auch andere Mandelsäureverbb., wie *Tussol* (mandelsaures Antipyrin) u. *Euphthalmin* (mandelsaures Eucain) wirken auf glatte Muskeln, Antipyrin u. Eucain selbst nur wenig. Tropasaures Na ist unwirksam, mandelsaures wirksam; dieses wirkt bei Applikation von 5—10%ig. Lsg. auch am Kaninchenauge mydriatisch. Die mydriatische Wrkg. des Homatropins beruht danach nicht nur auf Lähmung parasymphatischer Nervenendigungen, sondern auch auf einer Wrkg. auf Muskelzellen. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 184—85. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 13. 254 bis 255. Ref. JOACHIMOGLU.) SPIEGEL.

J. I. Perichanjanz, *Über die Wirkung von Gallensubstanzen auf die Nerven*. Schwache Gallensgg. (1:9) erhöhen die Erregbarkeit anfangs stark, starke (1:5) leicht, beide hemmen sie dann im Verhältnis der Konz. Lsgg. von Na-Glykocholat, erhöhen in starken (0,2%), hemmen in schwachen Lsgg., solche von Na-Taurocholat wirken entgegengesetzt. (Wratschebnojé delo Nr. 22—24. 1921. Charkow, Med. Inst.; Ber. ges. Physiol. 13. 180. Ref. HESSE.) SPIEGEL.

Karl Zieler, *Über das Wesen der Tuberkulinreaktion*. In Bemerkungen zu der Arbeit von SELTER (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. 32. 325; C. 1921. III. 1043) weist Vf. auf eigene frühere Mitteilungen (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 102. Dtsch. med. Wchschr. 37. Nr. 45), durch deren Nichtberücksichtigung S. zu teilweise unrichtigen Folgerungen gelangt wäre, hin. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 240—45. 11/5. [19/2.] Würzburg, Univ.-Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankh.) SPIEGEL.

Emil Aberhalden und Olga Schiffmann, *Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung*. VIII. (VII. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 206; C. 1922. I. 1306.) Die Verss. an Kaulquappen in dauernd durchlüftetem W. zeigten, daß diejenigen von Bufo in jüngerem Alter durch *frische Schilddrüse* die Wachstumshemmung u. Entwicklungsförderung langsamer erfahren als ältere, stärker verkrüppeln und vor Beendigung der Metamorphose sterben, daß Strumen u. BASEDOW-Strumen auf sie keine oder nur sehr geringe Wrkg. ausüben, auch mit  $H_2SO_4$  hydrolysierte Schilddrüsen, die bei *Rana temporaria* durchaus typisch wirkten, nur schwache. — *Dijodtyrosin* und *Dijodyramin* wirkten bei Bufo und bei *Rana* wie Schilddrüse. Die Einw. ist um so stärker, in je früherem Stadium sie einsetzt. *Glycyldijodtyrosin* u. *Dijodtyrosinmethylester* wirken wie Dijodtyrosin, *Jodacetyldijodtyrosin* ist wirkungslos. Ohne Wrkg. wurden ferner  $\beta$ -*Jodpropionsäure*, *Alival* und *Tyrosin* gefunden. — Es wird besonders betont, daß bei derartigen Unterss. neben der Veränderung der äußeren Form die Entw. der einzelnen Organe und Gewebe verfolgt werden muß. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 195. 167—98. 19/6. [6/2.] Halle a. S., Physiol. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

J. A. Waddell, *Über die Wirkung von Pituitariaextrakt auf den Oesophagus des Frosches*. Pituitrin wirkt depressiv auf die Oesophagmuskulatur, und zwar am stärksten am kardialen Teil. Innerhalb des depressorisch beeinflussten Gewebes wird die Depressorsubstanz nicht zerstört. (Amer. Journ. Physiol. 41. 529—34. 1/10. [17/8] 1916. Univ. of Virginia.) LEWIN.

**F. Maignon**, *Klinische Wirkungen der Gewebsdiastasen der glatten Muskeln. Beitrag zur Untersuchung über die Ätiologie der Konstipation.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 566; C. 1922. IV. 341.) Bereitet man aus Lebergewebe und Darmschleimheit + Muskulatur einen Extrakt, so bewirkt dieser, Darmkranken injiziert, erhöhte Darmtätigkeit und Gallenausscheidung. Die Wrkg. erstreckt sich auf die Harnblase, den Uterus, die Gefäße und Bronchien, d. h. alle Organe mit glatter Muskulatur. Bereitet man den Extrakt ohne Muskelschicht, so bleibt diese Wrkg. aus und die auf den Darm ist viel schwächer. Bleibt der Darmkanal ganz unbeeinflusst, so muß man die Nerven für die Konstipation verantwortlich machen. (C. r. soc. de biologie 86. 937—40. 6/5. [1/5.\*] Lyon. SCHMIDT.

**Josef Pok**, *Erfahrungen über Placentarextrakt.* Bericht über günstige Einw. von subcutan appliziertem Placentarextrakt (Herst.: Gedeon Richter, Budapest) bei mangelhafter Stillfähigkeit. (Wien. med. Wchschr. 72. 1162—66. 1/7. Wien, 3. Geburtshilfliche Klin.; Hebammenlehranst.) BORINSKI.

**Fritz Brüning**, *Das neue Wundstreupulver „Albertan“ (ein Jodoformersatz).* Albertan, eine Verb. von Al mit Phenolalkoholen, ist ein billiges, unschädliches geruchloses Wundstreupulver von ausgezeichneten desodorierenden und adsorbierenden Eigenschaften. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 622—23. 12/5. Berlin, Chirurg. Univ.-Klin. der Charité.) BORINSKI.

**Schlesinger**, *Die Behandlung der Anginen mit Argaldon.* Argaldon stellt eine Verb. von Ag-Eiweiß und Hexamethylentetramin dar, aus der bei der Berührung mit dem Mundspeichel Formaldehyd in statu nascendi frei wird. Vf. berichtet über gute Erfahrungen bei Stomatitiden und Gingivitiden. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 696. 26/5. Wiesbaden.) BORINSKI.

**G. Siegart**, *Einiges über „Sicca“.* Das Sicca gab Vf. sehr gute Resultate bei Mauke und allen Arten von Ekzemen. Das Präparat wird vom Chemischen Laboratorium St. Antonius in München, Benettstraße, hergestellt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 30. 273—74. 27/5. Pirna a. d. E.) SPIEGEL.

**Hans Biberstein**, *Versuche mit Rivanol bei Gonorrhoe und Pyodermien.* Vf. empfiehlt Rivanol zur Behandlung der Gonorrhoe der männlichen Harnröhre usw. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 769—70. 9/6. Breslau, Dermatol. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**L. Fournier und L. Guénot**, *Die therapeutische Wirkung des Wismuths, und zwar als solches, bei der menschlichen Syphilis.* (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 36. 14; C. 1922. I. 1151.) Das nach der Vorschrift von SAZERAC und LEVADITI (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 128; C. 1922. III. 191) hergestellte Bi-Öl zeigt wie die anderen Bi-Präparate deutliche therapeutische Wrkg. Intramuskuläre Injektionen von 1,5—2 ccm = 0,15—0,2 g zweimal wöchentlich werden gut vertragen. Die Ausscheidung erfolgt wie bei den übrigen Präparaten, Stomatitis scheint seltener aufzutreten. (C. r. soc. de biologie 86. 908—10. 6/5.\*) SCHMIDT.

**H. Felke**, *Refraktäre Syphilis und Antilueticia.* Die Ursache für ein Versagen der Hg-Therapie ist in einer mangelnden Reizbarkeit der Körperzellen durch Hg zu suchen. Für das Salvarsan, dessen Wrg. nur bedingt als direkt parasiticid angesehen wird, gilt dieselbe Auffassung. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 140. 372—87. 10/6. Rostock, Dermatol. Univ.-Klin.) BORINSKI.

**Kromayer**, *Betrachtungen eines alten Praktikers über Salvarsan und Quecksilber.* Hg sowohl wie Salvarsan bewirken schon in relativ geringen Dosen einen raschen Rückgang der klinischen Erscheinungen der Syphilis. Ihre Wrkg. ist aber, selbst in höchsten Dosen und durch lange Zeit angewandt, nicht in jedem einzelnen Falle sicher. Todesfälle, Neurorecidive, Dermatitis sind nicht dem Salvarsan selbst, sondern seiner schlechten Anwendung zur Last zu legen. Hg und Salvarsan sind in häufigen kleinen Dosen, nicht in wenigen großen zu applizieren. Sie sind nicht zeitlich gemeinsam, sondern zeitlich getrennt von einander anzuwenden

derart, daß die Hg-Kur der Salvarsankur vorangeht oder umgekehrt. Mischspritzen sind kontraindiziert. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 686—88. 12/5. Berlin, Ortakrankenh.; Sanatorium am Kurfürstendamm.) BOBINSKI.

Hübner und Marr, *Über Alt- und Neosilbersalvaran*. „Neosilbersalvaran“ und „Neosilbersalvaran hyperideal“ haben sich bei der Anwendung als frei von störenden Nebenerscheinungen und völlig gefahrlos erwiesen. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 624—25 12/5. Elberfeld, Städt. Krankenanstalten.) BOBINSKI.

## 5. Physiologie und Pathologie der Körperbestandteile.

W. E. Morse, *Über die Beziehung der Säure zur Magenentleerung und duodenalen Regurgitation beim Hunde*. W. wird schneller als Säuren entleert; Zunahme der Acidität bedingt Rückfluß aus dem Duodenum. (Amer. Journ. Physiol. 41. 439—47. 1/10. [12/7.] 1916. Northwestern Univ. Med. School.) LEWIN.

Robert L. Levy, *Studien über den Zustand der Aktivität in endokrinen Drüsen*. IV. *Wirkung der Schilddrüsensekretion auf die Pressorwirkung des Adrenalins*. Der Pressoreffekt des Adrenalins nach Reizung des cervikalen Sympathicus bleibt aus, wenn die Schilddrüse vorher entfernt wurde. Sympathicusreizung oder Adrenalin bewirken Steigerung der Schilddrüsentätigkeit, und das Schilddrüsenekret steigert die sympathische Erregbarkeit. Nach Thyreoidektomie verursacht Injektion von Thyreoidin Steigerung der Pressorwrkg. des Adrenalins. Dies beruht aber nicht auf einer größeren Menge zirkulierenden Adrenalins. (Amer. Journ. Physiol. 41. 492—511. 1/10. [31/7.] 1916. Harvard Med. School, Lab. of Physiol.) LEWIN.

L. Ambard und F. Schmid, *Über die Art der Neutralisation der durch die Nieren ausgeschiedenen Säuren*. Organische Säuren, wie Acetessigsäure,  $\beta$ -Oxybuttersäure, werden frei in den Urin ausgeschieden, während die anorganischen, wie HCl,  $H_2SO_4$ , nur gebunden gefunden werden, und zwar neutralisiert durch  $NH_3$  bei den Carnivoren, Na oder K bei den Herbivoren. Diesen Unterschied führen Vff. darauf zurück, daß die letzten stark dissoziiert sind und die  $[H^-]$  den Schwellenwert für die Ausscheidung der Basen durch die Nieren bedingt. (C. r. soc. de biologie 86. 864—66. 29/4. [7/4.\*] Straßburg, Inst. de méd. exp. de la Faculté de méd.) SCHM.

Mathilda L. Koch und Oscar Riddle, *Über die chemische Zusammensetzung des Gehirns normaler und ataktischer Tauben*. Bei Ataxie fanden Vff. erhöhte Werte für den W.-Gehalt, Protein u. extrahierbaren S, Abnahme der Lipoide, Phosphatide und des Cholesterins. (Amer. Journ. Physiol. 47. 124—36. 1/9. [13/7.] 1918. New York State Hosp. Cold Spring Harbor [Long Island, N. Y.], Stat. for Experim. Evolution.) LEWIN.

W. Koskowsky, *Nicotin und die hemmenden Herzerven*. Auch nach Durchschneidung beider Nervi vagi am Hals zeigt eine intravenöse Injektion von 2 cem einer 1%ig. Lsg. Nicotinartrat die für den Hund typischen Vergiftungserscheinungen am Herzen. Die intrakardialen Ganglien, die der Angriffspunkt der Nicotinwrkg. sind, sind also von der Degeneration der peripheren Vagusendigungen verschont geblieben, d. h. sie sind unabhängig vom Vagus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1039—41. 10/4.\*) SCHMIDT.

A. J. Carlson und A. B. Luckhardt, *Untersuchungen über das sensorische Nervensystem der Eingeweide*. X. *Die Vaguskontrolle des Ösophagus*. (8. vgl. Amer. Journ. Physiol. 58. 72; C. 1921. III. 378.) Bei der Schildkröte wirkt die Vagusinnervation vorwiegend hemmend auf Ösophagus und Magenwand durch Einw. auf die tonische Tätigkeit, auf den Magen dagegen trotz gelegentlicher Hemmung bei Vagusreizung (vgl. BERCOVITZ und ROGERS, Amer. Journ. Physiol. 54. 323; C. 1921. III. 893) vorwiegend fördernd. Bei Fröschen konnte kein sicherer Nachweis von für Ösophagus und Magen hemmenden Fasern im Vagus oder den cervicalen Sympathicusnerven erbracht werden. Die Beobachtungen bei den zahlreichen Verss.

bringen einen weiteren Beweis dafür, daß die erste Wrkg. vieler Arzneimittel auf die motorischen Mechanismen der Eingeweide von der vorherrschenden Innervation der einzelnen Organe abhängt. (Amer. Journ. Physiol. 57. 299—335. 1/9. [3/6.] 1921. Univ. of Chicago, HULL Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Nathaniel Kleitman, *Untersuchungen über das sensorische Nervensystem der Eingeweide. XI. Die Wirkung von Cocain und Aconitin auf den Lungenvagus beim Frosch und bei der Schildkröte.* (X. vgl. CARLSON und LUCKHARDT, Amer. Journ. Physiol. 57. 299; vorst. Ref.) Intravenöse Einspritzung von 1 mg Cocainchlorhydrat beseitigt die Lungen- und Herzreflexe beim Frosch durch Lähmung oder starke Depression der ausführenden Vagusendigungen, während eine gleiche Menge die ausführenden Endigungen der Skelettnerven nicht beeinflusst. Zur Lähmung des Vaguszentrums ist viel mehr Cocain erforderlich. Bei den kleinen Gaben (1—2 mg intravenös) verlangsamt Cocain den Herzschlag, bei größeren verursacht es vollständigen oder teilweisen Herzblock, zuweilen auch „Peristalsis“ des Ventrikels. Örtliche Anwendung des Cocains an der Lunge hat dieselbe Wrkg. wie intravenöse Injektion. Diese wirkt auch bei der Schildkröte in entsprechender Weise unter Aufhebung der spontanen Lungenkontraktionen. Diese verschwinden auch, wenn eine 2—5%ig. Cocainlag. direkt auf den Vagusstamm im Nacken gebracht wurde; Reizung des Vagus über dieser Stelle erzeugt dann schwächere Kontraktion als Reizung darunter, was einer Schwächung der Leitfähigkeit in allen Fasern zugeschrieben wird. Die zuführenden Fasern des Lungenvagus sind gegen Cocain widerstandsfähiger als die ausführenden. — Aconitin verhält sich bei Frosch und Schildkröte dem Cocain bzgl. der Einw. auf den Lungenvagus analog. (Amer. Journ. Physiol. 60. 203—18. 1/4. 1922. [28/11. 1921.] Univ. of Chicago, HULL Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Z. Bercovitz, *Untersuchungen über das sensorische Nervensystem der Eingeweide. XII. Die Reaktion des isolierten Ösophagus des Frosches und der Schildkröte auf gewisse Arzneimittel.* (XI. vgl. KLEITMANN, Amer. Journ. Physiol. 60. 203; vorst. Ref.) Froschösophagus. Adrenalin ruft, besonders nach Atropin, stets Hemmung der Längsbewegungen und bald Reizung (66%), bald Hemmung (33%) der Circularbewegungen hervor, *Pilocarpin* eine Reizung beider, durch *Atropin* gegenteilig beeinflusst, *Nicotin* anfängliche Hemmung, dann Reizung, *Histamin* und *Pituitar-Extrakt* (ARMOUR) Hemmung beider. Schildkrötenösophagus zeigt stets Übereinstimmung der Wrkg. auf Längs- und Circularbewegungen. Adrenalin bewirkt starke und dauernde Reizung, meist nach zeitweiliger Hemmung, durch Atropin nicht beeinflusst, *Pilocarpin* zeitweilige Hemmung, die bei niedrigem Tonus fehlen kann, mit folgender deutlicher Reizung, *Nicotin* weitgehende Hemmung, danach zuweilen verstärkten Tonus und dann allmähliche Wiederherst. der ursprünglichen Tätigkeit, *Histamin* Tonuszunahme. (Amer. Journ. Physiol. 60. 219—33. 1/4. 1922. [28/11. 1921.] Univ. of Chicago, HULL Physiol. Lab.) SPIEGEL.

S. La Franca, *Das Glykogen des spezifischen Herzapparates in seinem Zusammenhang mit der Herztätigkeit. I. Mitteilung. Der Keith-Flacksche Knoten.* Das Glykogen findet sich in den Zellen dieses Knotens beim n. Tiere (Schaf) in mehr oder minder großer Ausbreitung, besonders in den Randanteilen. Bei durch Kaffein herbeigeführter Tachykardie zeigt es Abnahme. (Arch. internat. de physiol. 17. 266—70. Sassari, Univ.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 223. Ref. v. SKRAMKLIK.) SPIEGEL.

A. Kissmeyer, *Über Teer-Melanose. (Beitrag zu ihrer Klinik und Ursache, nebst einigen theoretischen Überlegungen der Pigmentfrage.)* Von einem Fall von Teermelanose, dessen Klinik und Histologie mitgeteilt wird, ausgehend, stellt Vt die Theorie auf, daß dieser Zustand durch einen Überschuß von Propigment (im Sinne BLOCHs) entsteht, der direkt in den vom Organismus aufgenommenen aroma-

tischen cyclischen Verb. des Rohteers zu suchen ist, ohne daß mit Sicherheit gesagt werden kann, um welche bestimmte chemische Verb. es sich handelt. Er sucht dadurch die Teermelanose mit der ADDISONschen Krankheit und vielleicht auch den ochronotischen Zuständen zu parallelisieren und weist auf die Möglichkeit hin, durch die BLOCHsche Pigmenttheorie zu einer pathogenetischen Einteilung der Pigmentanomalien zu kommen. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis 140. 357—68. 10/6. Kopenhagen, Dermatol. Univ.-Klin.)

BOBINSKI.

Edw. B. Reemelin und Raphael Isaacs, *Studie über die mit der Anhäufung gelöster Substanzen im Blut zusammenhängenden Zustände. I. Beziehung der Acidität zur Retention von Zucker und Harnstoff durch die Kolloide des Blutes und der Niere.* Die hydrophilen Kolloide des Blutes adsorbieren Phenolphthalein entsprechend dem Säuregrad des Serums. Es handelt sich hier um einen Mechanismus elektiver Adsorption, wie auch Exkretion. Gegenüber der Ausscheidung von Glucose und Harnstoff bestehen andere Verhältnisse. Mit abnehmendem Säuregrad geben die Nierenkolloide mehr Harnstoff ab, auch steigt die Wasserausscheidung. Die Menge des in der Niere retinierten Harnstoffs nimmt mit der Acidität zu. Es besteht eine bestimmte Beziehung zwischen der  $[H^+]$  und den Kolloiden des Organismus, die hinsichtlich ihrer adsorbierenden Eigenschaften bei verschiedener  $[H^+]$  kein einheitliches Verh. zeigen. (Amer. Journ. Physiol. 42. 163—74. 17/10. 1916. Univ. of Cincinnati, Lab. of Biochem.)

LEWIN.

Raphael Isaacs, *Über die Reaktion der Nierenkolloide und ihre Bedeutung für die Nierenfunktion.* (Vgl. REEMELIN u. ISAACS, vorst. Ref.) Durchströmte isolierte Kaninchennieren zeigen eine Steigerung der NaCl- und W.-Ausscheidung bei Abnahme der  $[H^+]$  und umgekehrt bei  $pH = 6,6$  bis  $pH = 8,2$ . Das Optimum liegt bei  $pH = 7,2$  bis  $pH = 7,8$ . Die neutralen Salze hemmen die Aufnahme von W. und Salzen und deren Sekretion von Seiten der Kolloide. Die Nierenkolloide können eine Quelle der Eiweißausscheidung darstellen, und zwar steht dies auch in Zusammenhang mit der  $[H^+]$ . Die Löslichkeit der Nierenproteine schwankt mit der  $[H^+]$ , woraus sich die abweichenden Angaben über die ausgeschiedenen Eiweißarten herleiten. (Amer. Journ. Physiol. 45. 71—80. 1/12. [19/10.] 1917. Univ. of Cincinnati, Lab. of Biochem.)

LEWIN.

Edgard Zunz, *Über die flocculoagglutinierende Wirkung des Cytozyms und des Cytozymins gegenüber Fibrinogen und Plasma.* (Vgl. ZUNZ u. LA BARRE, C. r. soc. de biologie 85. 1107; C. 1922. I. 433.) Wenn die Mischung von Ca-haltiger physiologischer Lsg. und Serum aus sehr klarem Plasma sehr beträchtliche Mengen Cytozym oder Cytozymin enthält, bilden sich allmählich sehr feine Flocken, die untereinander agglutinieren und dann zu Boden fallen. Diese „Flocculoagglutination“ kommt auch in Abwesenheit von Serum und von Ca zustande, wie die entsprechende Wrkg. von Hetero- u. Protalbumose. Unters. der bei Ggw. von Serum oder reiner Fibrinogenlsg. auftretenden Ndd. und der überstehenden Fl. macht es wahrscheinlich, daß die Erscheinung hier in der B. einer Vereinigung von Fibrinogen mit den Phosphatiden des Cytozyms besteht, wobei hauptsächlich das Cytozymin, das Lecithin vielleicht gar nicht beteiligt ist. (C. r. soc. de biologie 87. 385—88. 1/7. [24/6.\*] Brüssel, Inst. de thérap. de l'Univ.)

SPIEGEL.

David P. Barr, *Das Säure-Basengleichgewicht nach anstrengender Muskelarbeit.* (Vgl. BARR u. PETERS, Journ. Biol. Chem. 45. 571; C. 1921. III. 247.) Wie der Gehalt an Dicarboxat, ist auch die  $CO_2$ -Spannung des Arterienblutes nach anstrengender Muskelarbeit herabgesetzt, die  $[H^+]$  bis fast zur Neutralität verschoben. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 19. 179—80. New York City, Bellevue Hosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 324. Ref. LOEWY.)

SPIEGEL.

H. F. Høst und Rolf Hallehol, *Untersuchungen über den Gehalt des Blutes an N-haltigen Stoffwechselprodukten unter physiologischen und pathologischen Ver-*

*hältnissen.* Unters. auf Rest-N, Harnstoff-N, Harnsäure u. Kreatinin gab bei Diabetikern etwa n. Werte, ebenso bei Nephrosen u. Nephroskerosen, von 7 Nephritiskranken bei einem Erhöhung von Rest-N u. Harnstoff-N, bei 2 Erhöhung der Harnsäure. Bei ausgesprochener Urämie fand sich starke Anhäufung N-haltiger Schlacken im Blute, die vielleicht von ursächlicher Bedeutung ist. (Norsk magaz. f. laegevidenskaben 83. 1—16. Kristiania, Rikshosp.; ausführl. Ref. vgl. Ber. ges. Physiol. 13. 323—24. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

**Victor C. Myers**, *Chemische Veränderungen im Blute bei Nephritis.* (Vgl. MYERS u. SHORT, Journ. Biol. Chem. 48. 83; C. 1922. I. 302.) Vf. hält für Diagnose, Prognose und Therapie bei Nephritis die Unters. des Blutes viel wertvoller als die des Harns. In jenem steigt die Harnsäure schon im Beginn häufig an, für Harnstoff, der meist in der Nähe der Norm bleibt, sind schon Werte über 20 mg bedeuksam. Kreatininwerte über 3,5 mg sind bedenklich, über 5 mg fatal. Bei schwerer Acidose sinkt die kohlen säurebindende Kraft des Plasmas von dem Normalwert von 55—75% unter 30%, eine geringe Acidose begleitet gelegentlich die Nephritis. Bei parenchymatöser Nephritis ist die N-Retention klein, der Harnstoffstickstoff des Blutes übersteigt höchstens im terminalen Stadium 30 mg, der Chloridgehalt dagegen liegt hoch, über 0,7% im Plasma. Manche Fälle maligner Tumoren geben, wohl als Folge einer Toxämie, das Blutbild der Nephritis; viele Pneumonien gehen mit N-Retention, im finalen Stadium mit Acidose einher. Hohe Rest-N-Werte finden sich oft bei Stauungen im Darm und Bleivergiftung, leichte bei Magen- und Duodenalgeschwüren. Die bei Lues und Herzbeschwerden auftretenden Veränderungen erfolgen wohl auf dem Umweg über die Nieren. (Proc. of the New York pathol. soc. 21. 25—29. 1921. New York, New York postgraduate med. school and hosp.; Ber. ges. Physiol. 13. 327. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

**E. Weill, Fernand Arloing und A. Dufourt**, *Über die Hämatologie der durch Ernährung mit geschältem Reis geschädigten Taube.* Bei Tauben sinkt unter fortgesetzter Ernährung mit geschältem Reis die Zahl der roten Blutkörperchen und der Hämoglobingehalt, während die Leukoocytenzahl eher die Neigung zu einem Anstieg zeigt. (C. r. soc. de biologie 86. 1175—76. 27/5. [22/5.\*] Lyon, Lab. f. exper. und vergleich. Mediz. und Bakteriologie d. Mediz. Fak.) ARON.

**W. Cramer, A. H. Drew und J. C. Mottram**, *Über Blutplättchen: ihr Verhalten bei „Vitamin-A“-Mangel und nach Radiumbestrahlung und ihre Beziehung zu bakteriellen Infektionen.* Das Fehlen des fettlöslichen Vitamins in der Nahrung führt bei Ratten zu einer fortschreitenden Verminderung der Zahl der Blutplättchen. Diese Thrombopenie ist die einzig sichere Veränderung im Blut, die sich bei Vitamin-A-Mangel feststellen ließ. Sie wird als charakteristisch für das Fehlen des Vitamins A betrachtet, gerade so, wie die Lymphopenie für das Fehlen des Vitamins B charakteristisch ist. Die Thrombopenie tritt bei den mit einer von Vitamin A freien Kost ernährten Ratten schon auf, ehe sie irgend welche anderen Krankheitszeichen aufweisen. Wenn den Tieren, bei denen sich auf diese Weise eine starke Thrombopenie ausgebildet hat, das fehlende Vitamin A zur Nahrung zugelegt wird, so steigt, vorausgesetzt, daß die Tiere nicht schon allzu schwer geschädigt sind, die Zahl der Blutkörperchen rasch zur Norm an. Bestrahlung mit Ra ruft nicht nur eine Lymphopenie, sondern in starken Dosen auch eine Thrombopenie hervor, von der sich die Tiere rasch wieder erholen, wenn das Ra entfernt wird. Wenn die Plättchenzahl entweder durch Mangel an Vitamin-A oder durch Ra-Bestrahlung unter eine kritische Grenze herabgesetzt wird, die bei der Ratte bei 300000 Plättchen liegt, so sinkt die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegenüber Infektionen, und es entwickeln sich rasch infektiöse Zustände, die ihrerseits wieder zu einer sekundären Anämie führen können. Die Blutplättchen erfüllen im Mechanismus des Widerstandes gegen bak-

terielle Infekte eine wichtige Funktion. (Proc. Royal Soc. London, Serie B 449—67, 1/7. [28/3.] London, Imp. Cancer Res. Fund; Radium Inst.) ARON.

Ernst Wiechmann, *Durchlässigkeit der menschlichen roten Blutkörperchen. Berichtigung.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 435; C. 1922. III. 299.) Kommt für den Inhalt des Referates nicht in Frage. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 194. 673. 12/6.) ARON.

A. Bessemans und L. van Boeckel, *Eine experimentelle Änderung des formolgelisierenden Vermögens der Sera.* Erhitzt man Serum auf eine Temp. von über 56° mehrere Stdn. lang, so tritt die Formolgelisierung früher und intensiver auf als mit unbehandeltem Serum. Untersucht wurden Sera vom Meerschweinchen, Kaninchen, Gesunden, Fieberkranken und Syphilitikern. Bei letzteren tritt durch das Erhitzen eine Abschwächung der WASSERMANNschen Rk. auf, was auch für die Rk. von BORDET-GENGOU bei an Dourine erkrankten Pferden gilt. (C. r. soc. de biologie 86. 958—60. 6/5. [29/4.\*] Brüssel, Ministère de l'Intérieur. Administration de l'hygiène.) SCHMIDT.

Martha Luginbühl, *Analyse des Präcipitationsphänomens mit Hilfe der anaphylaktischen Reaktion unter Berücksichtigung der Konkurrenz der Antigene.* Nach längeren Erörterungen der Literatur wird über 2 Verss. berichtet, durch welche die Ansichten von DOERR u. MOLDOVAN (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 5. 125. 161; C. 1910. I. 1537) über den Antigenverbrauch bei der B. des spezifischen Präcipitats gegenüber möglichen Einwänden gestützt werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 246—58. 11/5. [22/2.] Basel, Hyg. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Kurt Meyer, *Über Hämagglutininvermehrung und Hämagglutination fördernde Wirkung bei menschlichen Seren.* In seltenen Fällen wurde bei Anstellung der WASSERMANNschen Rk. außerordentlich starke Agglutination der Hammelblutkörperchen beobachtet, bald als einfache Hämaggglutininwrkg., bald nur gegenüber sensibilisierten Blutkörperchen auftretend. Diese Wrkg. des Serums wurde durch Erhitzen auf 56° nicht geschwächt, durch Schütteln allmählich, durch Wrkg. von Cobragift schnell aufgehoben. Sie war sowohl in der Globulin- wie in der Albuminfraktion nachweisbar. Die Wrkg. des Cobragiftes gibt Anhalt für Beziehungen der agglutinationsfördernden Substanz zur „dritten Komponente“ des Komplements und für ihre Lipoidnatur. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 229—34. 11/5. [14/2.] Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) SPIEGEL.

Kurt Meyer, *Über das Verhalten der Hammelblutimmunsere gegenüber den Lipoiden aus Organen vom heterogenetischen Typus. Über antigene Eigenschaften von Lipoiden.* XIII. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 122. 225; C. 1921. I. 71.) Entgegen Angaben v. GUTFELDS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 33. 461; C. 1922. I. 780), der wohl mit zu großen Hämolyisimengen arbeitete, wird festgestellt, daß auch die Hammelblutimmunsere entsprechend ihrem Gehalte an heterogenetischen Antikörpern mit den in Aceton unl. Lipoiden aus Organen von heterogenetischem Charakter in Rk. treten und daß die in ihnen enthaltenen Hämolyisine wie diejenigen der Organantiseren von jenen Lipoiden gebunden werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 235—39. 11/5. [14/2.] Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenb.) SPIEGEL.

P. Nolf, *Über die Autohämolyse des Hundes.* Die Blutkörperchen des Hundes unterliegen sehr häufig einer Autohämolyse in Berührung mit dem eigenen Serum. Diese Erscheinung, individuell wechselnd, ist seltener bei Oxalatblut oder bei Blut von Hunden, denen Pepton intravenös injiziert war. Die Zahl der vorhandenen Blutkörperchen ist ohne Einfluß, dagegen üben Blutplättchen und Leukocyten eine Schutzwrkg. aus, die als Komplementablenkung betrachtet werden kann. Aber auch das Plasma selbst übt bei einer gewissen Konz. Schutzwrkg. aus, an der B. der

hier wirksamen Schutzstoffe (aus Pepton) ist die Leber beteiligt. (C. r. soc. de biologie 87. 378—81. 1/7. [24/6.\*] Brüssel.) SPIEGEL.

**M. A. Rakusin**, *Über das Verhalten der Proteine, Fermente, Toxine und Sera gegen Adsorption mittels Aluminiumhydroxyd*. Albumin der Eierklarls. wird durch (wasserfreies)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in 2 Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen gespalten. Casein wird ohne Spaltung adsorbiert, von  $\alpha$ -Leim viel mehr als von  $\beta$ -Leim. Von Chondrin wird die Chondroitinschwefelsäure quantitativ abgespalten, so daß sie aus dem Filtrat leicht isoliert werden kann, während der kolloidale Chondrinrest irreversibel adsorbiert wird; in Lsgg. von unter 1% tritt eine Verb. des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit einem glucosidartigen Polypeptid, das offenbar infolge hydrolytischer Dissoziation in den verd. Lsgg. sich bildet, von Eiweißrkk. nur die Biuretrk. und die MOLISCHEsche Rk. gibt (Chondrin selbst gibt im Gegensatze zu Glutin auch die Xanthoproteinrk.). Pepsin, Trypsin u. Pankreatin werden durch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  teilweise adsorbiert, Papain wenigstens aus wss. Lsg. nicht, Diastase unter Spaltung. KOCHSches Tuberkulin und DENYSsches Tuberkulin (2 Präparate) konnten sowohl durch ihre Rkk. als durch die Adsorptionsverhältnisse deutlich voneinander unterschieden werden. Bei jenem werden gewisse Atomkomplexe abgespalten, aber nicht der wirksame Bestandteil, sondern nur eine Beimengung von relativ einfacher Zus., so daß die Behandlung mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vielleicht eine Reinigungsmethode bildet. Die Präparate nach DENYS erscheinen als polypeptidartige Spaltungsprodd. der Proteine. — PÖHLsches Spermin, das alle Eiweißrkk. außer der LIEBERMANNschen u. MILLONschen gibt, erleidet Spaltung. — Aus Diphtherieheiserum werden nur die Proteinbeimengungen aufgenommen (Reinigung des Antitoxins). — Pepsin-Fibrinpepton wird in 2 Komponenten gespalten. — Im Anschluß an diese Beobachtungen wird die medizinische Verwendbarkeit des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erörtert. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 155—93. 11/5. 1922. [15/12. 1921.]) SPIEGEL.

**K. Hajós und F. Sternberg**, *Beiträge zur Frage der unspezifischen Beeinflussung der Immunkörperbildung*. Bei Kaninchen, die mit Paratyphusbacillen u. Hammelblutkörperchen gleichzeitig oder nacheinander behandelt wurden, vollzog sich die B. einer Immunkörperart unabhängig von derjenigen der anderen.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na-Salicylat}$ , *Atipyrin*, *Morphin*, *Strophanthin*, *Atropin*, *Narcipin*, *Pilocarpin*, *Adrenalin* und *Glanduitrin* führten beim Tiere zu keiner nennenswerten Steigerung der Immunkörperbildung. Auch auf die Agglutinationskurve von Typhuskranken oder Rekonvaleszenten hatte Adrenalin keinen in Betracht kommenden Einfluß. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 218—29. 11/5. [10/2.] Budapest, III. med. Klin. der Univ.) SPIEGEL.

**S. Metalnikow und H. Gaschen**, *Immunität in den Zellen und im Blut bei der Raupe*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 173. 336; C. 1922. I. 435.) Vf. geben die ausführlichen experimentellen Unterlagen für die von METALNIKOW (C. r. soc. de biologie 86. 350; C. 1922. III. 540) berichteten Ergebnisse. (Ann. Inst. Pasteur 36. 233—52. März. Paris, Inst. PASTEUR.) SCHMIDT.

**Jacob Wolff**, „*Neue Gedanken zur Therapie des Carcinoms*“. Vf. bestreitet die Originalität des von WETTERER (Dtsch. med. Wchschr. 48. 480; C. 1922. III. 584) angegebenen Verf. (Dtsch. med. Wchschr. 48. 697. 26/5.) BORINSKI.

**Josef Wetterer**, „*Neue Gedanken zur Therapie des Carcinoms*“. Erwidern auf vorstehende Ausführungen (vgl. J. WOLFF, Dtsch. med. Wchschr. 48. 697. vorst. Ref.). (Dtsch. med. Wchschr. 48. 697. 26/5.) BORINSKI.

**W. Kopaczewski**, *Die Einteilung der Erscheinungen des Shocks durch Berührung*. Vf. polemisiert gegen die Auffassung, daß die von ihm ausgesprochene Theorie der Ausflockung auf jeden Shock angewandt wird. Er unterscheidet vielmehr einen zellulären oder anaphylaktischen Shock, der eine gewisse Inkubationszeit gebraucht, von dem humoralen, der sofort ausgelöst werden kann. Den letzteren kann man



wiederum einteilen in einen ausflockenden, einen auflösenden und einen thromboplastischen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 174. 1034—37. 10/4.)\* SCHMIDT.

F. Gerlach, *Serumkrankheit bei Rind und Pferd*. Bericht über eigene Befunde und in der Literatur beschriebene nebst Erörterung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 75—94. 21/3. 1922. [5/12., 14/11.\* 1921.] Mödling b. Wien, Tierimpfstoffgewinnungsanstalt.) SPIEGEL.

Hans Rosenberg und Lucie Adelsberger, *Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten des Blutes nach intravenösen Injektionen, besonders von Proteinkörpern (unter Berücksichtigung der Anaphylaxie)*. 1. Die Fällbarkeit der Fibrinogenfraktion des menschlichen Citratblutplasmas durch A. oder NaCl ist nach intravenöser Injektion von dest. W. gar nicht (2 cem) oder kaum (60 cem) verändert, von 10 cem 10%ig. NaCl-Lsg. meist vorübergehend leicht vermindert, von 10—12 cem 0,5%ig. Trypaflavinlsg. nach 3 Min. erheblich, später, entsprechend dem Rückgang der Färbung, etwas oder gar nicht vermehrt, von 1—2 cem Caseosan oder Ophthalmosan sofort meist gar nicht, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. mehr oder minder stark, zuweilen sehr intensiv gestelgert, mitunter nach 2 Stdn. noch wesentlich über dem Ausgangswert (ähnlich beim Kaninchen). — 2. Die Fällbarkeit der Serumglobuline (durch Milchsäure) wird durch NaCl nicht verändert, durch Trypaflavin und Caseosan ähnlich wie diejenige der Fibrinogenfraktion. Im Reagensglas wird die Fällbarkeit des Plasmas durch Zusatz von Ophthalmosan und Caseosan nicht verändert, von Trypaflavin gesteigert. — 3. Die Oberflächenspannung des Citratplasmas wird durch Caseosan in vitro wesentlich herabgesetzt, in vivo unmittelbar in demselben Grade, später meist allmählich wieder steigend, zuweilen aber auch weiter sinkend. Trypaflavin und NaCl in vivo sind ohne deutlichen Einfluß. — 4. Die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen ist nach Caseosan sofort beschleunigt, kann während der nächsten Stde. konstant bleiben oder allmählich absinken oder auch weiter steigen (in vitro Erhöhung der Suspensionsbeständigkeit). Nach NaCl ist sie während der 1. Stde. in allmählich wachsendem Grade vermindert, Trypaflavin schien ohne Einfluß. — 5. Die Erhöhung der Fällbarkeit nach Einspritzung von Milch oder Caseosan tritt beim Kaninchen auch auf Reinjektion vor Ablauf der Inkubation ein, nicht aber auf Reinjektion nach deren Ablauf (im anaphylaktischen Shock). — Es folgen Auseinandersetzungen über die Deutung dieser Erscheinungen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 34. 36—70. 21/3. 1922. [17/11. 1921.] Berlin, Städt. Krankenh. am Friedrichshain.) SPIEGEL.

B. Burton-Opitz und Robert Dinegar, *Die Viscosität des Harns*. Das Viscosimeter nach BURTON-OPITZ wird beschrieben. Für Harn fand sich ein Mittelwert von 3823; n. Harn ist also  $\frac{1}{2}$  mal so viscos wie dest. W. bei 37°. Der gefundene Wert entspricht D. 1,0233 und unterliegt geringeren Schwankungen als letztere. Mit Abnahme der Temp. steigt die Viscosität. Urate bedingen auch eine höhere Viscosität. Bei Polyurie nimmt sie ab, ebenso bei Glomerulonephritis, bei tubulärer Nephritis zu. (Amer. Journ. Physiol. 47. 220—30. 1/11. [8/8.] 1918. New York, Columbia Univ.) LEWIN.

Ernst Gellhorn, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Spermatozoen*. II. Mitteilung. *Weitere Studien über Salzwirkungen*. (I. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 185. 262; C. 1921. I. 428.) Die Anionen verschiedener Na-Salze ergaben hinsichtlich ihrer Schädigung der Beweglichkeit der Spermatozoen bei Warm- und Kaltblütern fast völlig übereinstimmende Reihen. Tartrat, Sulfat, Phosphat, Acetat < Nitrat, Bromid < Chlorid < Jodid, Citrat < Fluorid, Rhodanid. Diese Reihen besitzen eine weitgehende Ähnlichkeit mit der am Flimmerepithel erhaltenen Anionenreihe. — Die Alkalichloride ergeben bei Meerschweinchen eine Kationenreihe, die gerade umgekehrt verläuft wie bei Rana temporaria. Beim Meerschweinchen: K < Rb < Na < NH<sub>4</sub> < Cs < Li, dagegen beim Frosch: Li < Cs > Na <

$\text{NH}_4 < \text{K, Rb}$ . Die die Reihen im wesentlichen mit den Übergangsreihen übereinstimmen, die beim Studium der Hämolyse, der Muskelerragbarkeit und der Flimmerbewegung gefunden wurden, so wird hierin eine weitere Stütze für die Auffassung HOEBERS erblickt, daß die Kationen- und Anionenreihen durch Beeinflussung der Zellkolloide zustandekommen. —  $\text{K(Rb)}$  und  $\text{Fe(Pb)}$  rufen typische morphologische Veränderungen an den Spermatozoen hervor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 555—75. 22/2. 1922. [2/11. 1921.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

Ernst Gellhorn, *Beiträge zur vergleichenden Physiologie der Spermatozoen*. III. Mitteilung. *Weitere Studien über Salzwirkungen, besonders über Elektrolytmischungen*. (II. vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 555; vorst. Ref.) Die Giftigkeit des  $\text{NaCl}$  für die Beweglichkeit der Spermatozoen kann nicht nur durch 2- und mehrwertige Kationen aufgehoben werden, sondern es kann auch in Elektrolytmischungen der Reihe der Alkalimetalle die Entgiftung eines Kations durch ein anderes erfolgen. Ebenso tritt bei ausschließlicher Verwendung von  $\text{Na-Salzen}$  die Entgiftung der Halogene durch Phosphat, Tartrat, Sulfat und Acetat ein. Dieser letzten Elektrolytkombination dürfte größere physiologische Bedeutung zukommen, da sie eine Erhöhung der Atmungsgröße roter Blutkörperchen gegenüber reiner  $\text{NaCl-Lsg.}$  in einigen Verss. ergab. — Zwei- und dreiwertige Kationen,  $\text{Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Pb}$ , üben in geeigneten Konz. starke antagonistische Wrkgg. gegenüber  $\text{NaCl}$  aus, bei  $\text{Zn}$  und  $\text{Cd}$  wird sie aber gemischt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 193. 576—94. 22/2. 1922. [2/10. 1921.] Halle, Physiol. Univ.-Inst.) ARON.

## 6. Agrikulturchemie.

H. v. Feilitzen, *Ist der Kalkbedarf des bestellten Bodens unseres Landes genügend beachtet oder was kann oder muß getan werden, um die Kenntnis hiervon zu erhöhen?* Vf. schildert die große Bedeutung des Kalkes für Pflanzen und Boden in chemischer, mikrobiologischer und physikalischer Hinsicht. Der Kalkzuschuß pro Jahr und ha soll sich für Lehmboden auf ca. 400 kg, für Sandboden auf ca. 250—300 kg, für Moorboden auf 150—400 kg belaufen. (Tidskrift för Landtmän 27. 471. 28. 483. 1921; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 199. Ref. UNGEER.) BERJU.

Ottavio Munerati, *Beobachtungen und Untersuchungen über die Zuckerrübe*. I. Ausführliche kritische Bearbeitung der wichtigeren neueren Arbeiten über Züchtung der Zuckerrüben unter besonderer Berücksichtigung der Befruchtungsprobleme und Mitteilung über eigene Unterss. und Beobachtungen. (Memorie della R. Acc. dei Lincei Classe di science fisiche, matematiche e naturali [5] 13. 175—322. 1920. Sep. v. VI.) BERJU.

J. M. Geerts, *Die Faktoren, die das Ernteergebnis bestimmen*. Es ist das Ernteergebnis an Zuckerrohr gleich dem Prod. aus Anzahl der Stöcke, der Länge der Stöcke und dem Halmgewicht (Kattiegewicht) pro m; das Ernteergebnis an Zucker ist gleich der Rohrernte mal Rendement. Vor der Ernte sind Ausföhlung (uitstoeling) und Rohrlänge bekannt; wenn das Halmgewicht pro m und das Rendement vorher taxiert werden können, kann das Rohr- und Zuckerergebnis vorhergesagt werden. Vf. versteht nun unter *Wachstumsfaktor* das in cm pro Tag ausgedrückte Verhältnis des Wachstums bei Ostmonsun zu dem bei Westmonsun. In Jahren mit niedrigem Wachstumsfaktor sind sowohl Halmgewicht wie Rendement niedrig und umgekehrt; das Rendement hängt daneben vom Rohrergebnis und Lagerungsprozentsatz ab, der selbst wieder vom Wachstumsfaktor und Rohrergebnis beeinflußt wird; daneben sind die Pflanzungszeit auf das Rendement und das Ende des Westmonsuns auf die Reifung von Einfluß. Diese Verhältnisse wurden an verschiedenen Orten geprüft und an Hand von Tabellen und graphischen Darstellungen verschiedener Jahre mit einander verglichen und bestätigt. (Archief

Sukkerind. Nederland. Indie. 1921. [Landbouwk. Serie.] 1575—90. 1613—50. 1665 bis 1701. 1723—51. [März] Soerabaja.) GROSSFELD.

**A. H. Leidigh**, *Das japanische Zuckerrohr als Futtermittel*. Das japanische Rohr (*Saccharum officinarum*) ist eine wahre Rohrzuckerart, sehr widerstandsfähig, die auch in feuchten Böden ohne geregelte Drainage fortkommen dürfte. Es ist sehr wertvoll wegen des saftigen, in großer Menge produzierten und leicht konservierbaren Futters, das als Grünfütter, Trockenfütter oder Sauerfütter verwendet werden kann. Die Eigenschaften dieses Futters und die Kultur der Pflanze werden beschrieben und durch Abbildungen erläutert. (Sugar 24. 414—16. Juli.) SPIEGEL.

**Hugo Oswald**, *Zur Frage der Kunstdüngerrentabilität*. Beschreibung von Düngungsverss. zu Futterrüben, Hafer und Mengekornt mit Cilisalpeter, Superphosphat und 30%ig. K-Salz. (Tidskrift for Landtmän 1921. 107. 124. 143; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 192. Ref. UNGERER.) BERJU.

**A. Stutzer**, *Neue Forschungen über die Ernährung der Pflanzen mit Phosphorsäure*. Kritik der Arbeit von v. WRANGEL (Landw. Jahrb. 57. 1; C. 1922. I. 1387). (Ztschr. f. angew. Ch. 35. 250—51. 26/5. [6/4.]) BERJU.

**Otto Lemmermann**, *Die Frage der Phosphorsäuredüngung*. Nach AERBOE („Neue Düngewirtschaft ohne Auslandsphosphate“) sollen die Leguminosen nach sehr starker K- u. N-Düngung in einem solchen Ausmaße befähigt werden, die w. Bodenphosphorsäure aufzuschließen und zu assimilieren, daß von einer  $P_2O_5$ -Düngung derselben auf lange Zeit hinaus abgesehen werden kann. Bei den Halmfrüchten kann die gleiche Wrkg. dadurch erzielt werden, daß man sie reichlich mit physiologisch sauren Salzen (vornehmlich  $NH_4_2SO_4$ ) düngt. Gegen diese weitgehende Verallgemeinerung von schon seit langer Zeit den Agrikulturchemiker bekannten Tatsachen, führt Vf. zahlreiche Beispiele aus Ergebnissen von Vegetations- und Felddüngungsverss. an, die zeigen, daß die Leguminosen, Wiesen und Weiden gerade infolge eines Mangels an  $P_2O_5$  sehr stark in ihren Erträgen zurückgehen können und daß die Düngung der Halmfrüchte mit physiologisch sauren Salzen nicht immer eine  $P_2O_5$ -Düngung zu ersetzen vermag, ganz abgesehen von der von Agrikulturchemikern und Landwirten vielfach beobachteten schädlichen Nebenwrkg. der physiologisch sauren Düngemittel bei vielen Bodenarten und gewissen Kultur- und Düngungsmaßnahmen. Vf. hält es daher für richtiger und sicherer „in den Fällen, wo es dem Boden an  $P_2O_5$  fehlt, die  $P_2O_5$  in Form künstlicher Düngemittel anzuwenden, als sich auf gewagte Experimente einzulassen.“ (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 201—32. Berlin.) BERJU.

**D. Meyer**, *Düngungsversuche mit Stickstoff und Phosphorsäure im Jahre 1921*. Zur Leg. der  $P_2O_5$ -Frage wurden in 5 Wirtschaften der Provinz Schlesien Düngungsverss. zu Getreide, Rüben und Kartoffeln mit Ammonsulfatsalpeter und Superphosphat angestellt. Bei sämtlichen Getreideverss. auf besseren Böden war eine  $P_2O_5$ -Wrkg. nicht eingetreten. Vf. folgert daher, daß auf besseren Böden in günstiger Lage eine  $P_2O_5$ -Düngung nicht notwendig ist. Von Wichtigkeit hierbei ist, daß bei Unterlassung jeglicher  $P_2O_5$ -Düngung diejenigen N-Mengen, welche sich für den betreffenden Boden unter Berücksichtigung von Vorfrucht und Düngung bewährt haben, unbedenklich angewendet werden können. Dies gilt jedoch nicht für leichtere, phosphorsäurearme und besonders schlecht bewirtschaftete Böden in ungünstiger Lage. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 152—63. Breslau, Agrikulturch. Vers.-Stat.) BERJU.

**Kleberger, L. Ritter und F. Schönheit**, *Statische Untersuchungen an Düngungsversuchen mit Ölfrüchten*. Aus den Ergebnissen ihrer sechsjährigen Düngungs- und Anbauverss. mit Raps und Winterrüben und der vergleichenden Anbauverss. mit Winterweizen folgern Vf., daß die Frage Rapsbau oder Rübsenbau beim Winterölfruchtbau viel weniger bedeutsam ist als die Frage einer ausgiebigen

Düngung mit K,  $P_2O_5$  und N. Der Rübsen ist hinsichtlich seiner Ansprüche an die Düngung nicht wesentlich genügsamer als der Raps. Von den N-Düngemitteln scheinen die  $NH_4$ -Salze, besonders auf weniger adsorptionsfähigen Böden, gegenüber den Nitraten den Vorzug zu verdienen. Die Wrkg. des  $CaCN_2$  ist bedeutend geringer. Selbst, wenn bei vergleichbarer starker Düngung der Körnerertrag unserer Winteröfrüchte wesentlich hinter dem Körnerertrag des Winterweizens zurückbleibt, ist der Winterölsamenbau zum Zwecke der Behebung der Eiweißnot in der Viehhaltung und in der Gesamtwirtschaft noch als erfolgreich zu bezeichnen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 169—83.) BERJU.

**Friedrich Aereboe**, *Stickstoffdüngung zu stickstoffsammelnden Kulturpflanzen*. Vf. empfiehlt, statt der bisher von der Düngerlehre zugelassenen Mengen von 60 bis 80 kg  $NH_3$  (soll wohl  $(NH_4)_2SO_4$  sein, Ref.) oder  $NaNO_3$  zu Leguminosen, besonders zu Luzerne und Rotklee, 200—300 kg pro ha regelmäßig anzuwenden, um besonders den ersten Schnitt möglichst ergiebig zu machen, und entwickelt die wirtschaftlichen Gründe, welche die Abweichung von der bisherigen Düngungsweise der Leguminosen, unter den heutigen Verhältnissen, vorteilhaft erscheinen lassen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 145—52.) BERJU.

**O. Nolte und A. Gehring**, *Düngungsversuche zu Zuckerrüben, Getreide, Kartoffeln und Wiesen*. Unter den geprüften Verhältnissen war die Rübe dankbar für N-Düngungen bis 110 kg N je ha, für  $P_2O_5$  bis 70 kg und bewies auch ein großes Bedürfnis für K und Ca. Das Getreide erwies sich als dankbar für N, K und Ca-Gaben, weniger häufig für  $P_2O_5$ . Die Kartoffel ergab die höchsten Erträge bei 75 kg KCl.  $P_2O_5$  konnte fast stets entbehrt werden. Die Mg-haltigen Salze waren den Mg-freien im allgemeinen unterlegen. Die Wiesen lohnten kräftige N-Gaben und waren in der Regel auch dankbar für  $P_2O_5$ , K und Ca. (Ztschr. der Landwirtschaftskammer Braunschweig 90. Nr. 48. 1921. 91. Nr. 4. 6. 8. 1922; Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 198. Autoreferat.) BERJU.

**Moor**, *Sachgemäße Düngung der Wiesen*. Vf. weist auf die Notwendigkeit einer ausreichenden Düngung der Wiesen mit Ca, K und  $P_2O_5$  hin. Hinsichtlich der N-Düngung kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß im allgemeinen die Zufuhr von N durchaus erforderlich ist, wenn die Erträge auf einer befriedigenden Höhe gehalten werden sollen. (Ill. Landw. Ztg. 1922. Heft 1—4; ausführl. Ref. vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 1. 198—99. Ref. VOGEL.) BERJU.

**Ernesto Vendrell y Gill**, *Gründüngung und intensive Bodenbewirtschaftung*. (Vgl. Sugar 24. 355; C. 1922. III. 586.) Feuchtigkeit begünstigt die Entw. der Leguminosenknöllchen (an Kuherbsen) erheblich. Nicht ebenso sicher läßt sich die Frage entscheiden, ob im gleichen Maße sich eine N-Anreicherung vollzieht. Es wird des weiteren die Frage erörtert, ob man es mit nur einer Bakterienart oder mit mehreren zu tun habe. (Sugar 24. 412—13. Juli. Cuba, Dep. de Agric., Comercio y Trabajo.) SPIEGEL.

**B. Köbler**, *Hederichbekämpfungsversuche*. Unters. der Wrkg. folgender Spritzmittel: 25%ig.  $FeSO_4$ -Lsg. und gleich starke Lsg. von  $(NH_4)_2SO_4$  je 6 l auf 1 a. Ferner einer Streumischung von 0,7 kg  $CaCN_2$  und 5 kg gemahlenem Kainit. Im ganzen ist die Wrkg. des  $(NH_4)_2SO_4$  am besten gewesen. Will man auf die düngende Nebenwrkg. des  $(NH_4)_2SO_4$  verzichten, so kommt das billigere  $FeSO_4$  in Betracht. Das  $CaCN_2$ -Gemisch bedarf zur vollen Wrkg. einer genügenden Menge Taues und rechtzeitig erfolgenden Regens. (Mitt. der Dtsch. Landw.-Gesellsch. 36. 736; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 51. 164—66. Ref. G. METGE.) BERJU.